THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland CONTANT

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIFFERENTS TYPES DE MOLYBDOARSENIATES

Soutenue le 27 NOV. 1972 **devant la commission d'examen:**

MM. SOUCHAY Président

LEFEBVRE

FAUCHERRE Examinateurs

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Roland CONTANT

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIFFERENTS TYPES DE MOLYBDOARSENIATES

Soutenue le

devant la commission d'examen:

MM. SOUCHAY — Président

LEFEBVRE

FAUCHERRE — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Polyanions et Polycations inorganiques sous la direction de Monsieur le Professeur SOUCHAY. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et la confiance dont il m'a honoré.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur LEFEBVRE et à Monsieur le Professeur FAUCHERRE pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie mes camarades du laboratoire et tout particulièrement René MASSART et le "groupe de la Sorbonne" pour le climat de travail dynamique et sympathique que j'ai trouvé au milieu d'eux.

- S O M M A I R E -

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - ETUDE DES SOLUTIONS MOLYBDOARSENIQUES 4

A. Méthodes d'étude 4

1 - Polarographie 4

2 - Spectrophotométrie 5

3 - Surface potentiométrique 5

B. Solutions molybdoarséniques de pH > 2 6

1 - Etude préliminaire 6

2 - Mise en évidence du 6 molybdo 2 arséniate 8

a) Surface potentiométrique 8

b) Spectrophotométrie 10

c) Conclusion 12

3 - Espèces plus riches en molybdène 12

a) Etude de la formation du 11 molybdoarséniate en milieu eau-dioxanne 12

b) Etude potentiométrique et spectrophotométrique en milieu aqueux 14

c) Précipitation des sels de potassium 16

d) Interprétation et discussion 17

4 - Préparation et analyse des solides 19

a) 6 molybdo 2 arséniate 19

b) 17 molybdo 2 arséniate 20

c) 11 molybdoarséniate 21

C. Solutions molybdoarséniques de pH<2 22

1 - Instabilité du 12 molybdoàrséniate en milieu aqueux 22

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550019_0019

2 - Stabilité de l'acide 18 molybdo 2 arsénique 23

3 - Stabilité de l'acide "3 molybdoarsénique" 24

4 - Espèces plus riches en arsenic 25

5 - Détermination de la condensation de l'acide "3 molybdoarsénique"..... 29

a) en milieu $HClO_4$ 1 M 29

b) en milieu $HClO_4$ 5 M 30

6 - Résumé et conclusion 32

CHAPITRE II - ACIDE 3 MOLYBDOARSENIQUE TETRAMERE 33

1 - Généralités 33

2 - Polarographie 34

3 - Protométrie 35

4 - Cinétique de la décomposition 36

a) Conditions et méthodes d'étude 36

b) Résultats 37

c) Interprétation 38

5 - Réduction électrolytique 40

6 - Conclusion 43

CHAPITRE III - ACIDE 18 MOLYBDO 2 ARSENIQUE 45

1 - Préparation de l'acide 45

2 - Polarographie 46

3 - Réduction en milieu acide 46

a) Mise en évidence des dérivés réduits II IV et VI ... 46

b) Isomérie 48

c) Mise en évidence de V_β 50

4 - Etude des dérivés réduits 51

a) Préparation 51

b) Titrages protométriques 52

c) Variation des $E_{1/2}$ avec le pH 53

d) Polarographie sur mercure 57

5 - Réduction en milieu alcalin 59

6 - Transformation des 18 molybdo 2 arséniates O , II et IV au-dessus de leur zone de stabilité 61

a) Etude potentiométrique 61

b) Etude cinétique 62

7 - Conclusion 64

CHAPITRE IV - ACIDES 12 MOLYBDOARSENIQUES α et β 65

A. Acide 12 molybdoarsénique α 65

1 - Mise en évidence 65

2 - Préparation de l'acide 66

3 - Polarographie 67

4 - Réduction 68

5 - Stabilité et isomérisation 69

a) Allure du polarogramme 69

b) Evolution du polarogramme 69

c) Cinétique de transformation de IV_{α} 70

d) Cinétique de transformation de II_{α} 70

B. Acide 12 molybdoarsénique β 72

1 - Préparation de l'acide IV_{β} 72

2 - Etude des solutions de IV_{β} 73

3 - Evolution du polarogramme avec le pH 74

4 - Oxydation et réduction 75

a) Oxydation en milieu acide 75

b) Réduction à pH 9,7 76

c) Stades de réductions impairs 77

5 - Dégradation alcaline 78

Conclusion 81

ANNEXE: Dosage de l'arsenic sous forme de 12 molybdo-arséniate α 82

CONCLUSION GENERALE 84

- INTRODUCTION -

Les hétéropolyanions molybdiques (ou tungstiques) dérivés des éléments Si Ge et P se distinguent par des rapports Mo(W)/Atome central très caractéristiques notamment 12 (et 18/2 avec P)(1). Les molybdoarséniates sont beaucoup moins connus que les précédents, car la stabilité des hétéropolyanions décroît du tungstène au molybdène et de Si , Ge à P et surtout As. De plus les composés molybdiques, comparativement à ceux du tungstène sont particulièrement labiles et le passage d'une série à l'autre est généralement rapide.

Les deux types molybdoarséniques connus avec certitude sont les 18 molybdo 2 arséniates (2) et l'acide "3 molybdoarsénique" (3) (4), ce dernier étant considéré comme caractéristique des composés molybdoarséniques. En effet, d'une part aucun autre dérivé molybdique de rapport Mo/hétéroatome = 3 n'est connu, d'autre part son mode de préparation et son domaine de stabilité n'ont rien de commun avec ceux des 3 tungsto-phosphate (5) et arséniate (6).

L'acide 12 molybdoarsénique a fait l'objet de nombreux travaux contradictoires (7)(8) mais sa stabilité en solution n'a jamais été précisée. Cependant Ferrari et Nanni (9) ont pu précipiter à chaud des sels de potassium et d'ammonium qui sont particulièrement insolubles et nous avons montré (10) que cet acide se formait en milieu eau-dioxanne ou eau-alcool. Les 11 molybdoarséniate et 17 molybdo 2 arséniate n'ont jamais été décrits alors que les espèces tungstiques et molybdophosphoriques correspondantes

sont connues. Par contre Rosenheim (4) a obtenu un 10 molybdoarséniate par précipitation du sel de guanidine en milieu acide; ce composé n'a jamais été identifié autrement que par analyse du solide.

Les hétéromolybdates des séries 12 et 18/2 sont facilement réduits en composés fortement colorés en bleu. Ces composés ainsi que les non réduits sont utilisés depuis longtemps pour le dosage de Si , Ge , P et As (11) mais leur nature et le nombre d'électrons introduits par mole peuvent varier suivant le potentiel redox et la nature du réducteur utilisé, et l'acidité du milieu. Ainsi avec les solutions molybdoarséniques qui ont été notamment réduites par l'hydrazine (12).$SnCl_2$(13) et l'acide ascorbique (14)(15) aucun des composés bleus obtenus n'a été identifié avec certitude. D'ailleurs ce n'est que récemment que l'étude systématique des hétéromolybdates réduits a été entreprise, notamment au laboratoire, par électrolyse à potentiel contrôlé (16 à 20).

Le travail qui suit comprend:

- l'étude des solutions molybdoarséniques en milieu aqueux dans laquelle nous nous sommes attachés à préciser la composition, la condensation et la stabilité vis-à-vis du pH des différentes espèces formées

- la préparation et la réduction électrolytique du 18 molybdo 2 arséniate et du 12 molybdo 2 arséniate au cours de laquelle sont déterminées les différentes étapes redox possibles et les conditions de stabilité des dérivés réduits correspondants, et sont mis en évidence des isomères pour les 2 séries.

Les méthodes d'étude utilisées sont, outre l'électrolyse, la potentiométrie, l'absorptiométrie et la polarographie, l'utilisation pour cette dernière technique de l'électrode de platine

tournante étant fondamentale car elle permet d'identifier les molybdoarséniates des séries 12 et 18/2 (qui oxydent le mercure) et leurs isomères éventuels quel que soit le degré de réduction.

CHAPITRE I

ETUDE DES SOLUTIONS MOLYBDOARSENIQUES

A - METHODES D'ETUDE.

1 - Polarographie.

La polarographie sur électrode à goutte de mercure (ou sur électrode de platine tournante quand les vagues de réduction sont trop positives) peut être utilisée pour caractériser et doser les hétéropolymolybdates en solution. Bien que d'une manière générale les iso et hétéropolyanions molybdiques soient polarographiables en solution cette méthode n'est pas toujours applicable; en effet la polarographie ne peut être effectuée que sur des solutions diluées (10^{-3} à 10^{-5} M) et il faut que le composé polarographié soit encore stable à ces concentrations ou qu'il ne se décompose que lentement. Dans certains cas il est cependant possible de polarographier des composés peu stables et pour lesquels l'équilibre est atteint rapidement en opérant en présence d'un excès de l'un des constituants si ce dernier n'est pas lui-même polarographiable.

Nous avons déterminé le polarogramme sur électrode de platine tournante de l'acide 18 molybdo 2 arsénique (18) et celui de l'acide 12 molybdoarsénique (10) à partir de ses dérivés réduits. Les deux polarogrammes sont suffisamment différents pour permettre de distinguer les deux espèces sans ambiguïté.

Le polarogramme de l'acide "3 molybdoarsénique" sur électrode à gouttes de mercure présente des vagues de réduction bien différentes de celles observées avec les acides 12 molybdoarsénique et 18 molybdo 2 arsénique. En opérant à 0°C les polarogrammes peuvent

être effectués du milieu acide jusqu'à pH 10 (Ch.II). Quand le pH est supérieur à 8 le "3 molybdoarséniate" est de toutes les espèces la seule encore relativement stable et il est facile de suivre sa décomposition puisqu'il ne se forme plus d'isopolymolybdates polarographiables. En vue de son dosage la stabilité a été étudiée à pH 9 à 0°C dans les conditions de la polarographie. La cinétique de décomposition a lieu, selon une réaction du premier ordre avec une constante de vitesse de l'ordre de $10^{-2}mn^{-1}$. Ainsi la décomposition est suffisamment lente pour permettre de mesurer la concentration d'espèce "? molybdoarsénique" dans une solution.

2 - Spectrophotométrie.

Les solutions d'hétéro et d'isopolyanions sont jaunes ou incolores mais présentent toutes une bande d'absorption dans l'U.V. (5). Les hétéropolymolybdates de même condensation et de même structure ont des spectres identiques quel que soit l'hétéroatome (Si , Ge , P , As). Les 18 molybdo 2 arséniate et 12 molybdoarséniate, dont les spectres s'étendent plus loin dans le visible peuvent facilement être dosés en présence d'autres séries, mais les espèces moins condensées et les isopolymolybdates ont des spectres voisins les uns des autres ne présentant généralement aucun maximum ou épaulement caractéristique. Ainsi quand plusieurs de ces espèces sont susceptibles d'exister simultanément, il est généralement très difficile de déterminer les proportions de chacune d'elles, et la méthode ne donne alors que des résultats qualitatifs.

3 - Surface potentiométrique.

Cette méthode due à J. Lefèbvre (21) qui a généralisé les travaux de J. Dyé (23) et P. Souchay (22) permet, par titrage potentiométrique à diverses dilutions, de déterminer le nombre de

particules en solution et d'en déduire éventuellement la condensation.

Pour une solution contenant a moles de $HAsO_4^{--}$ et b moles de MoO_4^{--} dans un volume V, titrée par un acide l'expression de la surface potentiométrique après addition (sans dilution) de x moles de H_3O^+ est :

$$S = a \log \frac{(HAsO_4^{--})_0}{(HAsO_4^{--})_x} + b \log \frac{(MoO_4^{--})_0}{(MoO_4^{--})_x} + x\,pH + 0{,}43\,(N_x - N_0)$$

L'arséniate et le molybdate ne réagissant pas sans addition d'acide: $(HAsO_4^{--})_0 = \frac{a}{V}$, $(MoO_4^{--})_0 = \frac{b}{V}$ et $N_0 = a + b$

En opérant à plusieurs dilutions le nombre de particules N_x en solution dans le volume V est donné par : $\frac{\partial S}{\partial \log V} = N_x - N_0$

D'autre part en faisant varier indépendamment a et b à dilution constante les concentrations de $HAsO_4^{--}$ et MoO_4^{--} peuvent être déterminées

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \log \frac{(HAsO_4^{--})_0}{(HAsO_4^{--})_x} \qquad \frac{\partial S}{\partial b} = \log \frac{(MoO_4^{--})_0}{(MoO_4^{--})_x}$$

B - SOLUTIONS MOLYBDOARSENIQUES DE PH > 2.

1 - Etude préliminaire.

Les mesures polarographiques montrent que ni l'acide 12 molybdoarsénique, ni l'acide "3 molybdoarsénique" ne sont thermodynamiquement stables dans cette zone de pH. D'autre part pH 2 est la limite supérieure de stabilité de l'acide 18 molybdo 2 arsénique et dans une solution 0,1 M en Mo, sa proportion à l'équilibre est inférieure à 1/100. C'est pourquoi nous avons choisi cette limite, car dans ces conditions l'étude spectrophotométrique est relativement simplifiée.

Quand des solutions de molybdate et d'arséniate de sodium sont mélangées l'équilibre est atteint en quelques minutes, quelles que soient les proportions et quelque soit le pH (> 2). Si les solutions sont préparées à partir d'acides 18 molybdo 2 arsénique ou "3 molybdoarsénique" le même état d'équilibre est atteint mais plus lentement. Il n'est donc pas possible de considérer, comme c'est le cas pour les dérivés tungstiques(24) que la dégradation de l'acide 18 molybdo 2 arsénique conduit préférentiellement au 17 molybdo 2 arséniate.

L'addition d'arséniate à des solutions de molybdate 0,1 M maintenues à pH constant a été suivie par spectrophotométrie à plusieurs longueurs d'onde pour différentes valeurs de pH. Pour éviter l'effet complexant éventuel du tampon (par exemple de l'acétate) sur le molybdate le pH est maintenu constant par addition de très faibles quantités d'acide ou de base concentrés. Cette méthode est rendue possible par le fait que les équilibres s'établissent rapidement. La force ionique est fixée à 2 M par addition de NaCl. A une même longueur d'onde (385 nm)(fig.1) les courbes à différents pH ont sensiblement le même aspect et montrent qu'il se forme vraisemblablement les mêmes espèces de pH 2 à pH 5 mais en proportions variables. Aux longueurs d'onde les plus proches du visible (> 370 nm) et d'autant plus nettement que le pH est plus faible, il apparaît (fig.2) une première cassure correspondant à une absorption maxima pour un rapport Mo/As voisin de 11, et une seconde cassure pour Mo/As ≃ 8-8,5. Enfin quand le rapport Mo/As devient inférieur à 3 l'absorption reste constante à tout pH et toute longueur d'onde. Il semble que ce dernier rapport corresponde au composé le plus riche en arsenic.

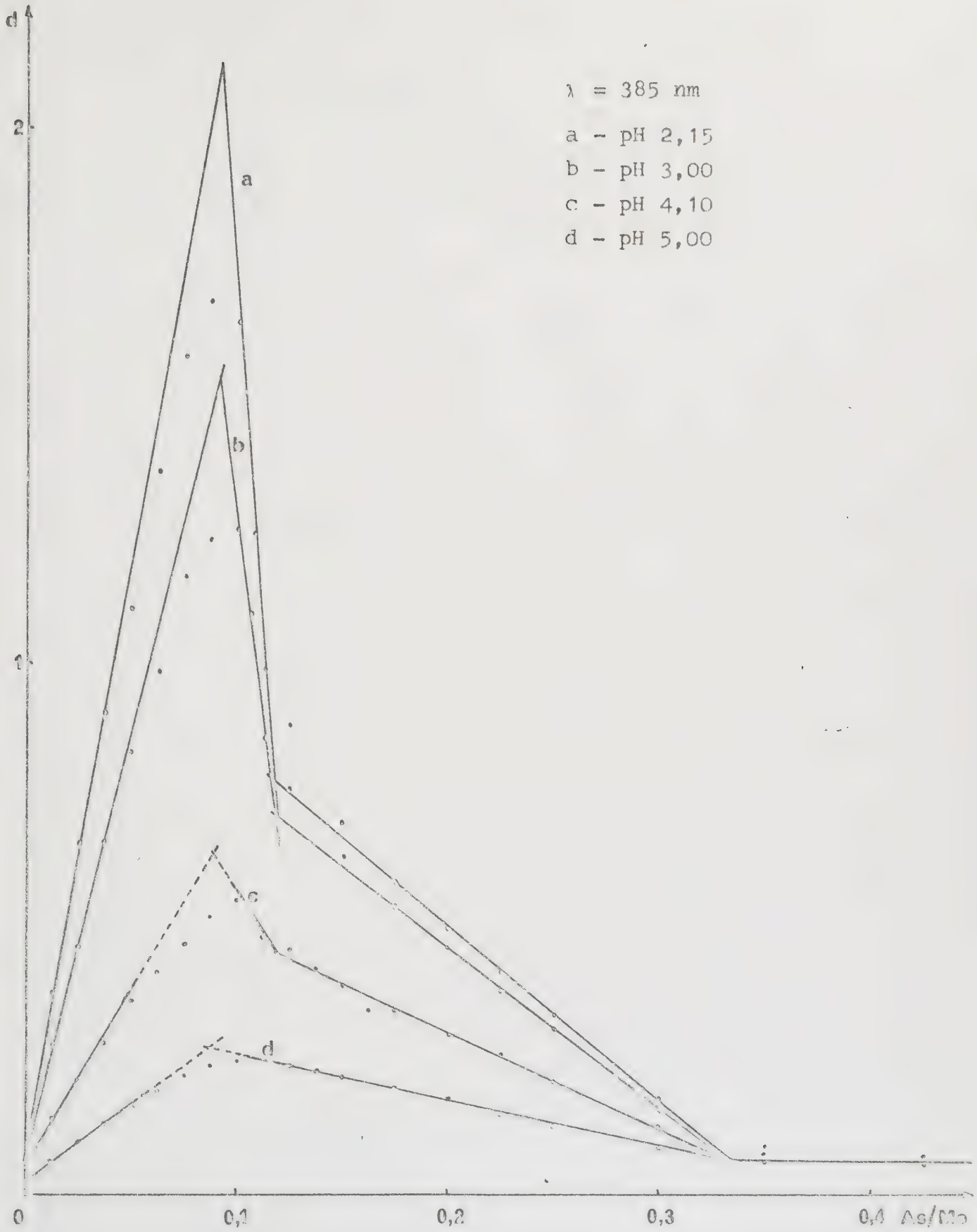

d
2
1
0
0,1
0,2
0,3
0,4 Δs/Mo
λ = 385 nm
a - pH 2,15
b - pH 3,00
c - pH 4,10
d - pH 5,00
a
b
c
d

Fig. 1

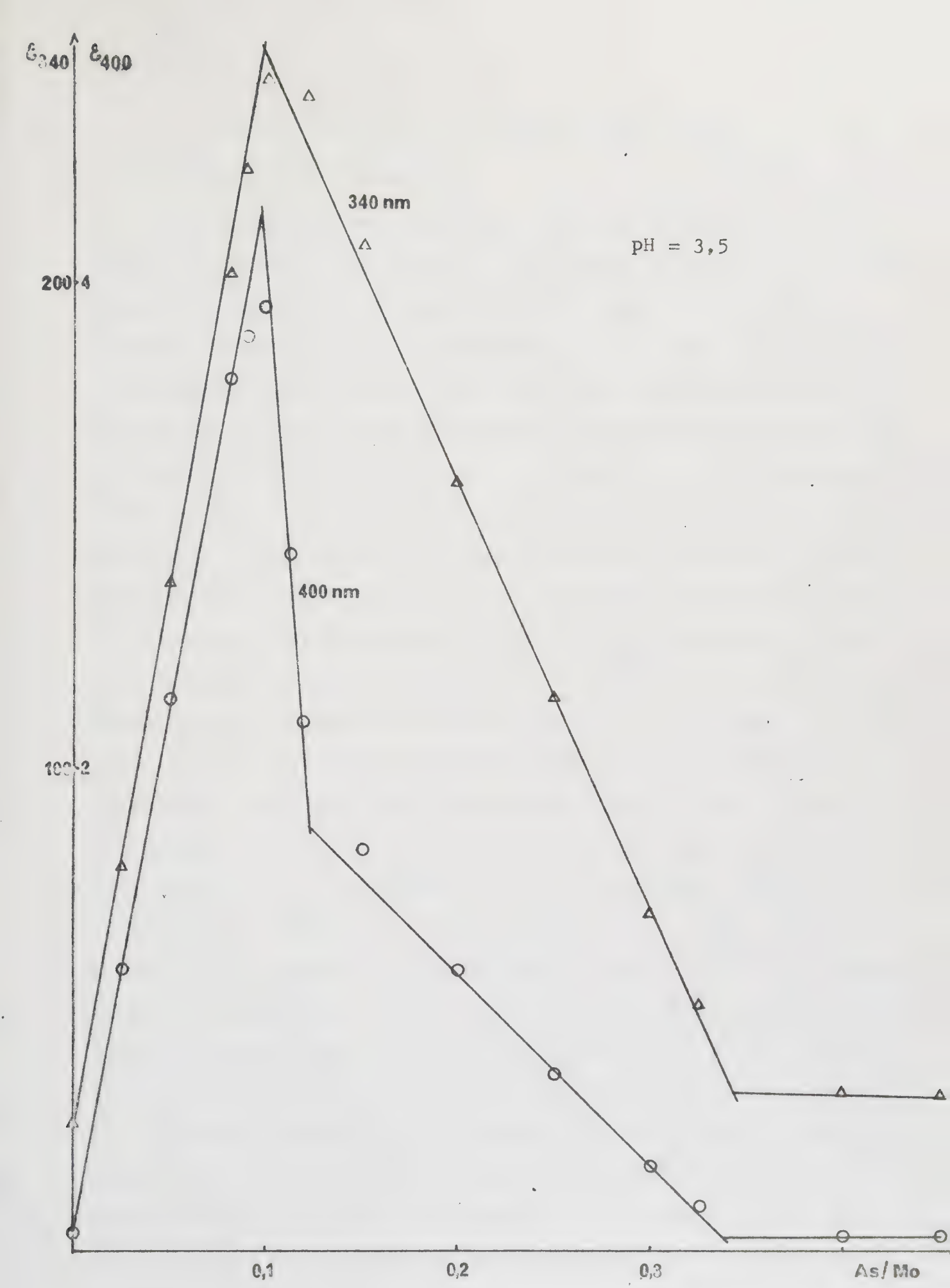


Fig. 2

2 - Mise en évidence du 6 molybdo 2 arséniate.

a) Surface potentiométrique.

Les courbes potentiométriques d'acidification de mélanges contenant 1 $HAsO_4^{--}$ pour 3 MoO_4^{--} à différentes dilutions (fig.3) présentent un saut de pH pour x = 5,5 (x nombre d'équivalents d'acide ajoutés par As). Les mesures sont effectuées sur des solutions dont la force ionique a été maintenue constante et égale à 2 par addition de NaCl. Les différentes dilutions correspondent respectivement à V = 25 l, 50 l, 100 l et 200 l. Il n'est pas possible d'étudier les solutions pour lesquelles la concentration en As est supérieure à 4.10^{-2} M, car il apparaît alors un précipité au cours de l'acidification. Pour suivre les variations de la condensation il faut tracer les courbes $pH = f(\bar{x})$, $\bar{x}$ étant le nombre d'équivalents acides réellement consommés $\bar{x} = x - \frac{|H_3O^+|}{C} = x - V\ 10^{pC_H}$. La valeur du pH mesurée correspond à l'activité de H_3O^+ qui est différente de la concentration en milieu NaCl 2 M. Pour déterminer le coefficient d'activité les pH de différentes solutions d'acides forts dans ce milieu ont été mesurés (HCl dans NaCl 2 M et $HClO_4$ dans $NaClO_4$ 2 M). La différence pC_H - pH est apparue comme étant sensiblement constante et égale à 0,32, de pH 0,3 à pH 3, zone dans laquelle a été effectué cet étalonnage. C'est à partir de ce résultat qu'ont été déterminés les pC_H et $\bar{x}$. Les différentes courbes $pH = f(\bar{x})$ sont confondues à partir de $\bar{x} = 5,3$ ce qui montre que la condensation maxima est atteinte en ce point et qu'elle ne varie plus au delà.

D'autre part en faisant varier la concentration initiale de $HAsO_4^{--}$ de 1,6 à 2,4 10^{-2} M la concentration initiale de MoO_4^{--} restant égale à 6.10^{-2} M, la concentration de $HAsO_4^{--}$ libre pour toute valeur de $x \leqslant 4$ a été déterminée ainsi qu'il a été expliqué

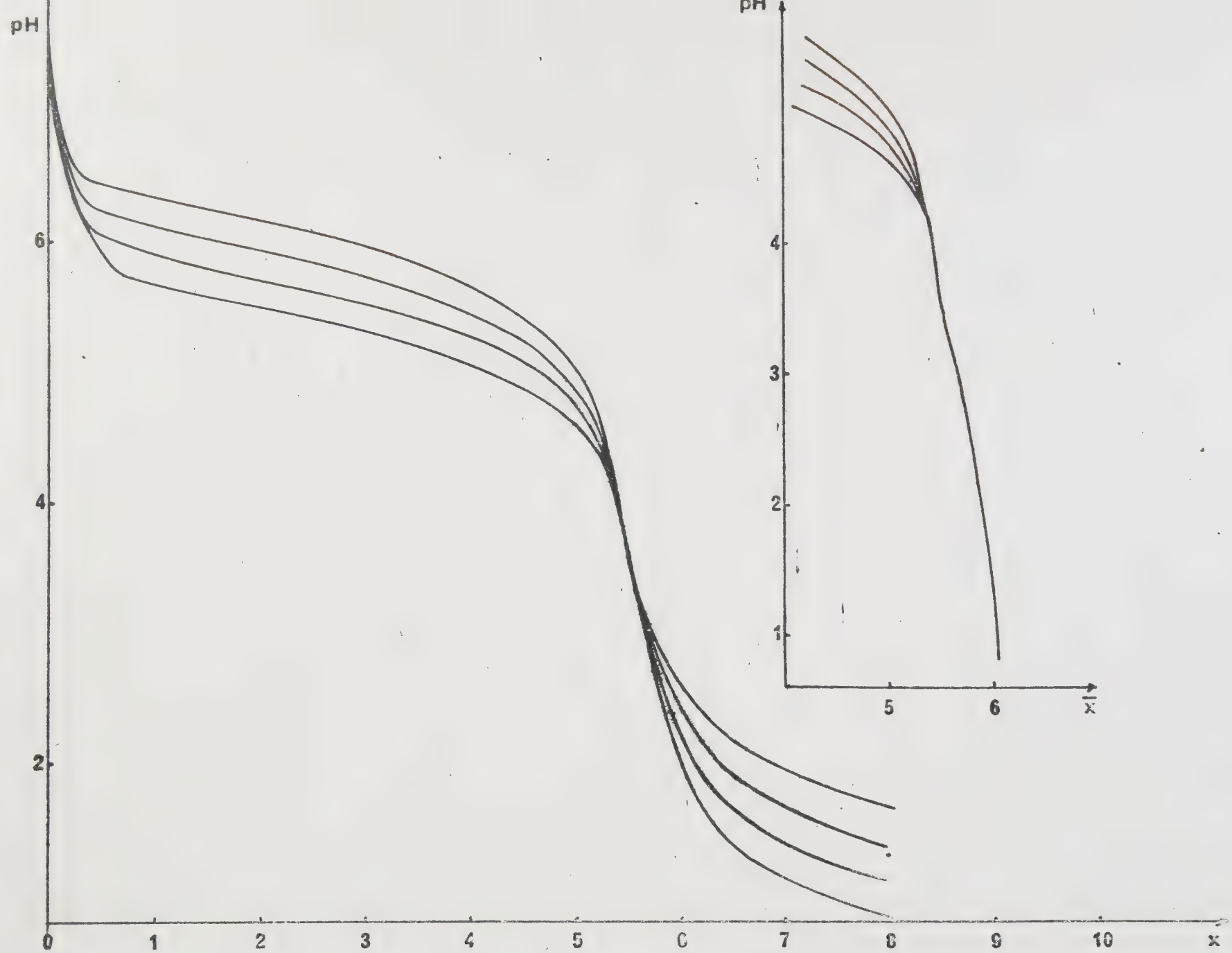


Fig. 3

précédemment. Pour déterminer l'arsenic complexé il faut tenir compte de ce que l'arsenic libre peut être soit sous la forme $HAsO_4^{--}$ soit sous la forme acide conjugué $H_2AsO_4^-$. Le pK déterminé dans les conditions de l'expérience (NaCl 2 M) est égal à 5,87. Pour $x > 4$ $|HAsO_4^{--}| \ll |H_2AsO_4^-|$ et As combiné ne peut plus être déterminé avec précision. Le molybdate libre et complexé a été déterminé de la même manière sachant que pour l'équilibre

$$Mo_7O_{24}^{6-} + 12\ H_2O \rightleftharpoons 7\ MoO_4^{--} + 8\ H_3O^+$$

le pK déterminé par la surface potentiométrique est égal à 52,84, ce qui correspond au résultat trouvé par J.P. Schwing (25), soit 55,5, à la valeur $8 \log\gamma_{H^+}$ près. Dans les conditions de l'expérience $|Mo_7O_{24}^{6-}|$ est toujours négligeable devant $|MoO_4^{--}|$.

Les valeurs du tableau I ont été déterminées pour une concentration en As égale à 2.10^{-2} M (V = 50 l).

Le rapport Mo complexé/As complexé est constant et égal à 3, d'autre part le rapport complexe formé/As complexé est toujours voisin de 0,5. Ceci montre qu'il se forme $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$ ou $HAs_2Mo_6O_{26}^{5-}$. Comme la valeur de x calculée pour le premier est en accord (pour $x \leqslant 4$) avec la valeur expérimentale, il se forme d'abord $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$ puis $HAs_2Mo_6O_{26}^{5-}$ ($x = 5,5$) et enfin $H_2As_2Mo_6O_{26}^{4-}$ ($x = 6$).

La composition des solutions étant parfaitement connue, il est possible de calculer la constante de formation de $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$ correspondant à la réaction:

$$2\ HAsO_4^{--} + 6\ MoO_4^{--} + 10\ H_3O^+ \rightleftharpoons As_2Mo_6O_{26}^{6-} + 16\ H_2O$$

La valeur moyenne obtenue est $10^{69,7}$.

La valeur approximative du pK de l'acide $HAs_2Mo_6O_{26}^{6-}$ (4,9) a été déterminée sur la courbe de la solution la plus concentrée

Tableau I

x	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
pH	$6,11_6$	6,03	$5,94_2$	$5,85_3$	5,76	$5,63_3$	5,48	5,275	4,87	3,88
S	6,359	9,359	12,39	15,347	18,181	21,086	23,89			
N_b -N	0,495	0,86	1,22	1,58	1,94	2,28	2,62	2,87	3,16	3,45
$\partial S/\partial a$	0,257	0,345	0,445	0,57	0,715	0,915	1,16			
$HAsO_4^{--}$ | $x10^2M$	1,105	0,905	0,72	0,54	0,385	0,243	0,138			
$H_2AsO_4^-$ | $x10^2M$	0,622	0,62	0,605	0,555	0,492	0,419	0,337			
As complexé | $x10^2M$	0,273	0,475	0,675	0,905	1,123	1,338	1,525			
$\partial S/\partial b$	0,063	0,112	0,183	0,258	0,36	0,48	0,65			
MoO_4^{--} | $x10^2M$	5,19	4,54	3,92	3,31	2,60	1,98	1,34			
Mo complexé | 10^2M	0,81	1,46	2,08	2,69	3,4	4,02	4,66			
$\frac{\text{Mo complexé}}{\text{As complexé}}$	2,97	3,07	3,07	2,98	3,02	3,01	3,05			
$\frac{\text{Complexe}}{\text{As complexe}}$		0,45	0,495	0,48	0,57	0,60	0,62			
x calculé	0,99	1,50	1,99	2,54	3,05	3,55	3,95			
Log K	69,9	69,8	69,6	69,6	69,7	69,7	69,7			

(fig.3). Il est alors possible de calculer la constante de formation de $HAs_2Mo_6O_{26}^{5-}$ qui correspond à la réaction

$$2\ H_2AsO_4^- + \frac{6}{7}\ Mo_7O_{24}^{6-} + \frac{15}{7}\ H_3O^+ \rightleftharpoons HAs_2Mo_6O_{26}^{5-} + \frac{33}{7}\ H_2O$$

$K = 10^{17,6}$, ce qui est en accord avec la formation pratiquement complète du 6 molybdo 2 arséniate pour x = 5,5 (tableau I).

b) Spectrophotométrie.

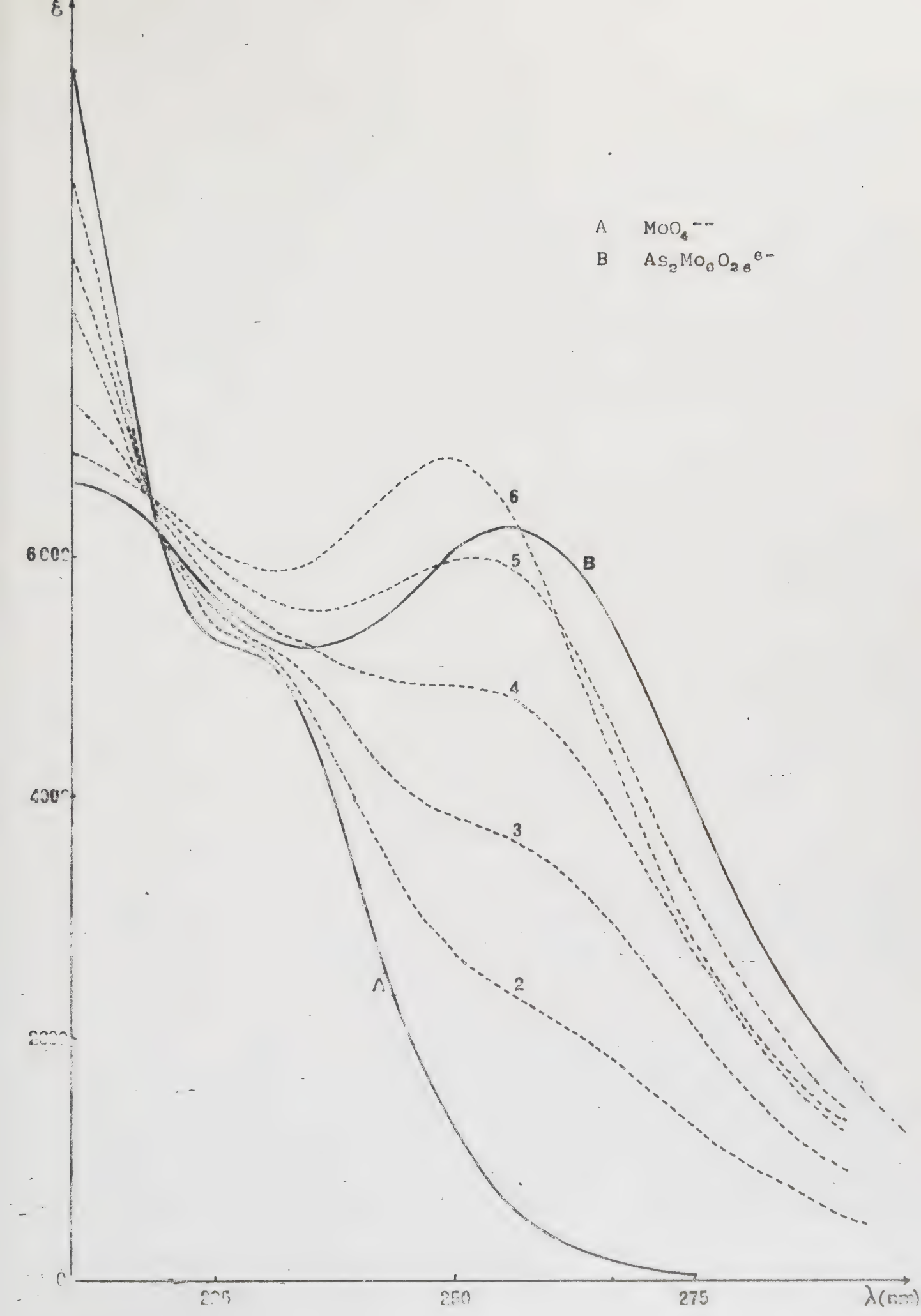
Bien que $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$ ne soit jamais complètement formé il est possible de déterminer son spectre d'absorption dans la mesure où ceux des espèces présentes simultanément en solution sont connus. Par exemple le spectre (fig.4) a été déterminé à pH 5,76 sur une solution de concentration totale en molybdène égale à 6.10^{-2} M sachant que la seule autre espèce absorbante est MoO_4^{--} dont la concentration est alors égale à $2,6.10^{-2}$ M. Le spectre cherché présente un maximum caractéristique à 255 nm et est nettement différent de celui du molybdate ce qui permet de suivre facilement par spectrophotométrie l'acidification du mélange:

$1\ HAsO_4^{--} + 3\ MoO_4^{--}$ (fig.4 - $|As| = 10^{-2}$ M).

Pour $o < x < 4$ les différents spectres présentent un point isobestique à 220 nm et les solutions correspondent à des mélanges de MoO_4^{--} et $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$, ce qui confirme la formation d'un seul complexe.

Pour $x > 4$ le spectre peut être partagé en 2 zones:

- $\lambda < 300$ nm le spectre est légèrement modifié, le maximum se déplaçant vers les plus faibles longueurs d'onde, ce qui peut correspondre à la protonation de $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$ avec formation successivement de $HAs_2Mo_6O_{26}^{5-}$ et $H_2As_2Mo_6O_{26}^{4-}$. Pour $x > 6$ le spectre reste inchangé dans cette zone.


ε
A MoO_4^{--}
B $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$
6
5
4
3
2
A
B
250
275
λ(nm)

- $\lambda > 300$ nm l'absorbance augmente pour $4 < x < 5,2$ puis diminue au delà et recommence à croître quand $x > 6$ (fig.5). Ce phénomène s'explique par l'apparition de petites quantités d'espèces plus riches en Mo dont l'absorption dans cette zone de longueur d'onde est très supérieure à celle du 6 molybdo 2 arséniate (20 à 30 fois). D'ailleurs à un pH donné la proportion d'espèces riches en Mo est d'autant plus grande que les solutions sont plus diluées; en effet si le 6 molybdo 2 arséniate est en équilibre avec par exemple un 17 molybdo 2 arséniate

$$17\ HAs_2Mo_6O_{26}^{2-} \rightleftharpoons 6\ HAs_2Mo_{17}O_{62}^{11-} + 22\ H_2AsO_4^-$$

la dilution déplace l'équilibre dans le sens (1) ce qui confirme la condensation du 6 molybdo 2 arséniate puisque l'effet serait inverse dans le cas d'un monomère.

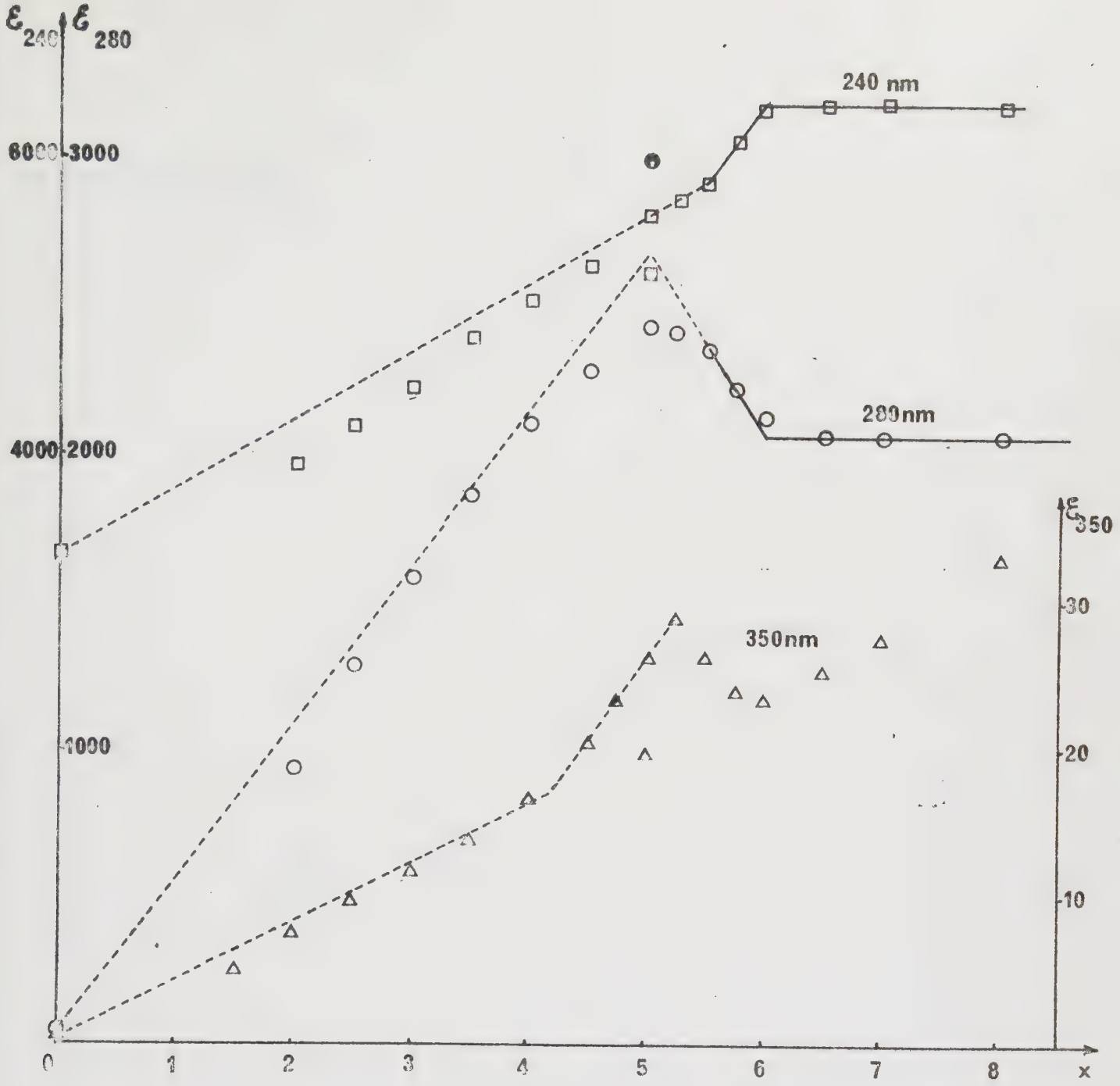
En ajoutant un excès d'arséniate le spectre limite est atteint, rapidement en dessous de pH 4, et n'est jamais modifié quel que soit l'excès d'arséniate, ce qui montre qu'il n'existe pas dans cette zone de pH d'espèces plus riches en arsenic. Le spectre de $H_2As_2Mo_6O_{26}^{4-}$ peut être ainsi déterminé.

La spectrophotométrie permet aussi de vérifier la bicondensation du 6 molybdo 2 arséniate. Sur diverses solutions, de pH constant suffisamment élevé (5,87), et telles que $|As| > \frac{|Mo|}{3}$ il est possible d'étudier l'équilibre:

$$HAsO_4^{2-} + 3\ MoO_4^{2-} + 5\ H_3O^+ \rightleftharpoons \frac{1}{x}\ (AsMo_3O_{13}^{3-})_x + 8\ H_2O$$

en mesurant par spectrophotométrie la concentration de l'espèce condensée beaucoup plus absorbante. Les concentrations d'arséniate et de molybdate libres sont obtenues par différence. En portant $\log|HAsO_4^{2-}| + 3\log|MoO_4^{2-}|$ en fonction de $\log|AsMo_3O_{13}^{3-}|$ une droite de pente $\frac{1}{x} = 0,47$ est obtenue (fig.6), ce qui correspond à

$x = 2,14 \simeq 2$.



Points noirs $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$

Fig. 5

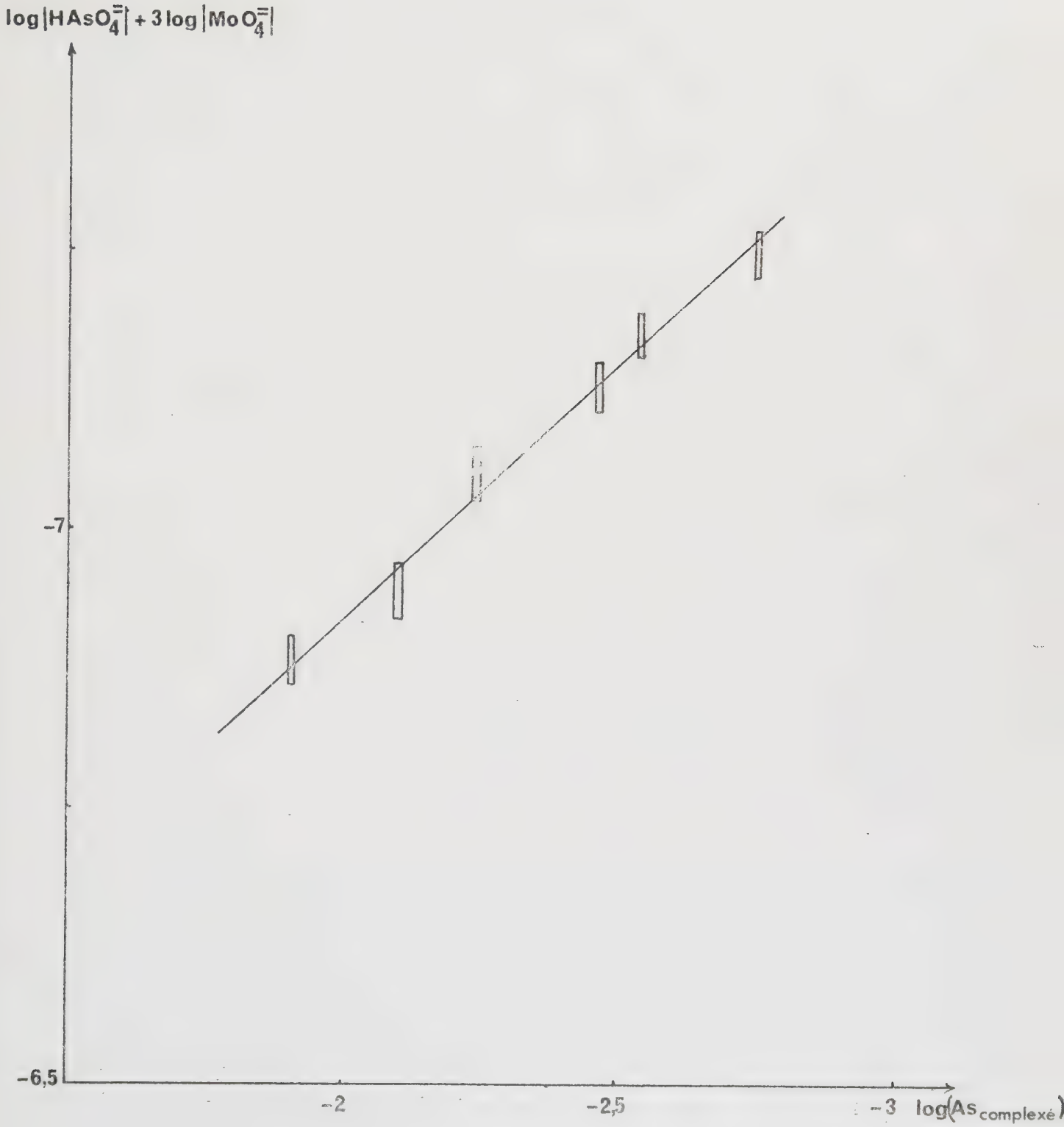


Fig. 6

c) Conclusion.

La surface potentiométrique et la spectrophotométrie ont permis de montrer que le molybdoarséniate le plus riche en arsenic formé de pH 7 à pH 2 était un 6 molybdo 2 arséniate dont la constante de stabilité a été calculée. Il s'agit, comme l'ont signalé D. Durnel et L. Malaprade (26) qui ont préparé des sels solides, d'un isomère de l'acide "3 molybdoarsénique" et nous montrerons lors de l'étude détaillée de ce dernier que leurs propriétés sont très différentes.

3 - Espèces plus riches en molybdène.

a) Etude de la formation du 11 molybdoarséniate en milieu eau-dioxanne.

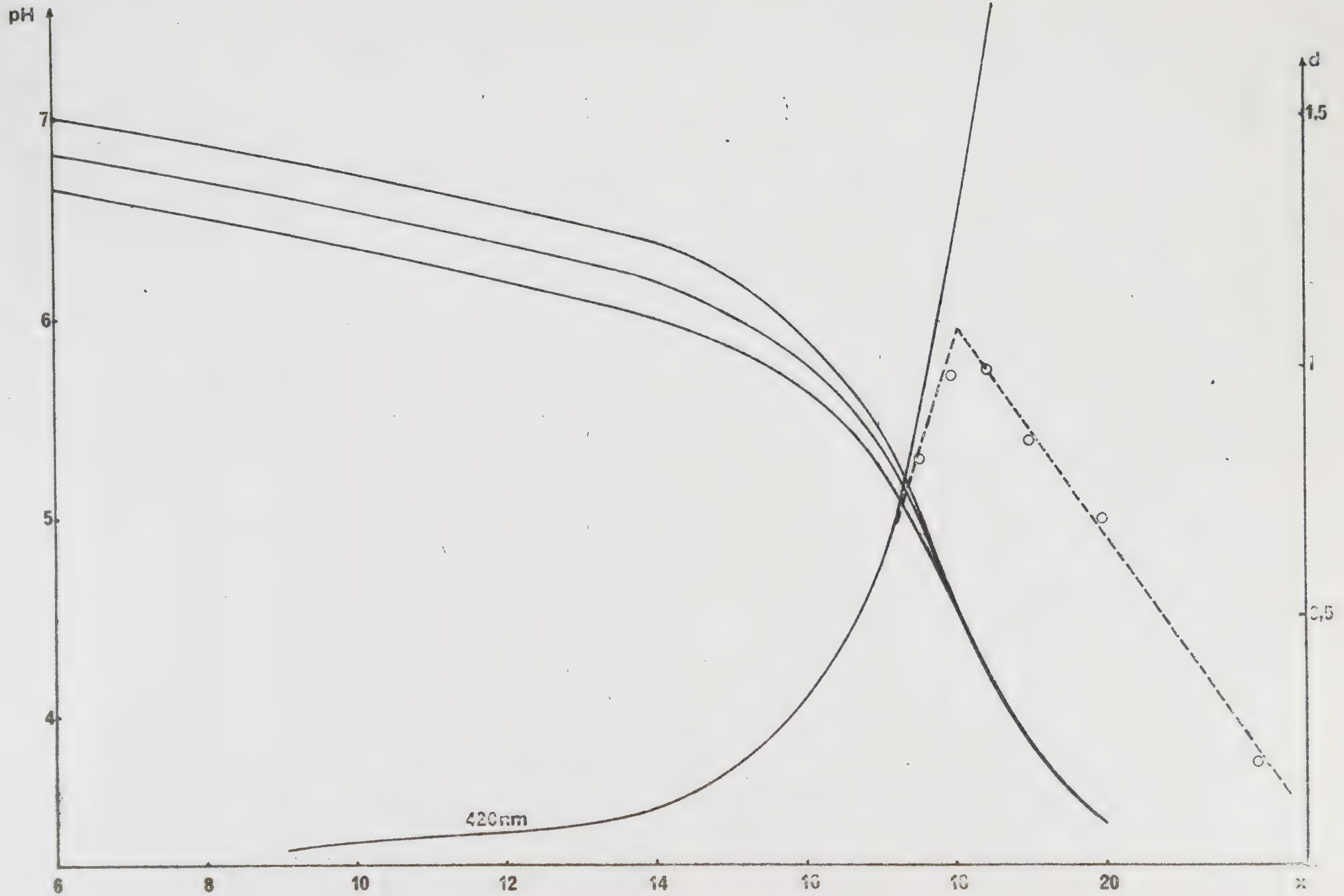
L'étude préliminaire a montré qu'il se formait au moins deux espèces plus riches en molybdate que le 6 molybdo 2 arséniate, espèces pour lesquelles les rapports Mo/As sont compris entre 8 et 11. Etant donné, d'une part que lorsque les cassures existent, elles apparaissent (fig.1 et 2) nettement pour des rapports très voisins de 8,5 et 11, d'autre part que les tungstoarséniates (22) et molybdophosphates (27) correspondants sont connus, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'acidification de mélanges dans ces rapports.

Les mesures spectrophotométriques précédentes ont montré que quelles que soient les conditions de pH ou de concentration, les absorptivités obtenues sont inférieures à celles du 11 molybdophosphate (5) ce qui indiquerait , si comme il est probable les spectres sont identiques que le 11 molybdoarséniate n'est jamais formé en quantité importante.

Comme le 12 molybdoarséniate est stabilisé en milieu eau-dioxanne à 50%(10) nous avons étudié l'effet de ce solvant sur la formation du 11 molybdoarséniate. L'étude spectrophotométrique a été faite au-dessus de pH 4,5 car la polarographie sur électrode de platine montre que dans ce milieu c'est au-dessous de ce pH que se forme le 12 molybdoarséniate plus absorbant. Si on ajoute de l'arséniate à des solutions de molybdate 0,1 M maintenues à pH constant $\geq$ 4,6 l'absorbance varie de la même manière qu'en milieu aqueux et il apparaît toujours 3 points caractéristiques pour les rapports Mo/As 11 , 8-8,5 et 3 mais l'absorptivité est beaucoup plus élevée notamment pour le rapport 11. Ainsi dans ce dernier rapport l'absorptivité est multipliée par 6 en passant du milieu aqueux à pH 2 au milieu eau-dioxanne à pH 4,6, alors que l'effet du solvant qui déplace la bande d'absorption vers le visible ne fait que doubler les valeurs de l'absorptivité dans le cas du 18 molybdo 2 arséniate et du 12 molybdophosphate pour des valeurs de du même ordre de grandeur.

L'acidification de mélanges molybdate arséniate dans le rapport 11 a été suivi par potentiométrie pour des concentrations en Mo 0,2 M , 0,1 M et 0,05 M ainsi que par spectrophotométrie (0,1 M) à 420 nm (fig.7). pour éviter la précipitation de 6 molybdo 2 arséniate de sodium dont la solubilité est faible dans ce milieu, les solutions ont été préparées à partir de molybdate de lithium et d'acide arsénique et la force ionique a été maintenue sensiblement constante et égale à 1 par addition de chlorure de lithium. Cependant dans ces conditions l'arséniate de lithium précipite pour $x < 6$.

Le maximum de condensation qui correspond à un saut de pH.


pH
7
6
5
4
d
1.5
1
0.5
420nm
6
8
10
12
14
16
18
20
x

est atteint pour x = 18 (x nombre d'équivalents acides ajoutés par arsenic). L'absorbance à 420 nm qui est d'abord très faible commence à croître pour x > 13 puis augmente brusquement au delà de x = 18 qui correspond au début de la formation du 12 molybdoarséniate. Il est possible de mesurer la concentration du 12-1.(Nous symbolisons les molybdoarséniates par leur rapport Mo/As) par polarographie ou par spectrophotométrie à 470 nm pour les concentrations supérieures, et de retrancher pour x > 18 l'absorption due au 12-1 de l'absorption totale (fig.7 pointillés). Il apparaît ainsi que la concentration du 11-1 passe par un maximum pour x = 18. Les absorptivités ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur, à l'effet de solvant près, que ceux des 11 molybdo phosphate ou germanate. Il est logique de considérer que dans ce milieu le 11 molybdoarséniate se forme quantitativement suivant la réaction globale:

$$HAsO_4^{--} + 11\ MoO_4^{--} + 18\ H_3O^+ \longrightarrow HAsMo_{11}O_{39}^{6-} + 27\ H_2O$$

la première espèce formée au cours de l'acidification étant le 6-2.

La formation directe de $HAsMo_{11}O_{39}^{6-}$ qui peut être considéré comme une forme acide est à rapprocher de $H_2GeMo_{11}O_{39}^{6-}$ (28) et d'autre part du fait que L. Malaprade (29) a préparé un sel de baryum très proche de $Ba_3HPMo_{11}O_{39}$ puisque 2 Ba/P = 6,25.

En acidifiant un mélange dans les proportions 8,5 le maximum de condensation et le saut de pH sont atteints pour x = 14, au-delà il se forme du 12-1.

b) Etude potentiométrique et spectrophotométrique en milieu aqueux.

L'acidification de mélange molybdate arséniate dans les rapports 11 et 8,5 a été suivie potentiométriquement sur des solutions 0,1 , 0,05 et 0,025 Mo/l la force ionique étant maintenue

égale à 2 par addition de NaCl. En effet les espèces susceptibles de se former étant fortement chargées, elles risquent de modifier sensiblement la force ionique si les mesures sont effectuées sur des solutions trop concentrées.

L'absorptiométrie a été effectuée sur les solutions 0,1 Mo/l à 340 nm, longueur d'onde où les absorptivités des espèces riches en molybdène sont du même ordre de grandeur (fig.2) et à 400 nm où une espèce est plus absorbante. Dans les deux cas les absorptivités du 6-2 et des polymolybdates sont beaucoup plus faibles.

a. Dans les proportions $\bar{x}$.

Le maximum de condensation, qui correspond à un saut de pH est atteint pour $\bar{x} \simeq 16,6$ (fig.8) et la condensation reste sensiblement la même jusqu'à $\bar{x} = 18$ (fig.8b), le pH passant de 3,9 à 2,5. La mesure des surfaces potentiométriques donne une valeur de N égale à $1 \pm 0,2$ pour la condensation maxima (N est le nombre de moles par As). Il est d'autre part possible de déterminer les concentrations d'arséniate et molybdate libres, comme il a été montré précédemment, du moins tant que le pH est assez élevé pour que $HAsO_4^{--}$ et MoO_4^{--} ne deviennent pas très petits devant $H_2AsO_4^-$ et $Mo_7O_{24}^{6-}$ respectivement.

Le rapport Mo complexé/As complexé a été trouvé très voisin de 3 jusqu'à $x = 5$; il augmente ensuite très légèrement et au delà de $x = 8$ il n'est plus possible de le déterminer. Ceci montre que la première espèce formée par acidification n'est autre que $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$, d'ailleurs dès que la concentration de l'arséniate est supérieure à 4.10^{-3} le sel hexasodique précipite.

A 340 nm l'absorbance croît très lentement jusqu'à $x = 9$ ce qui correspond à la formation de 6-2 et de paramolybdate, puis

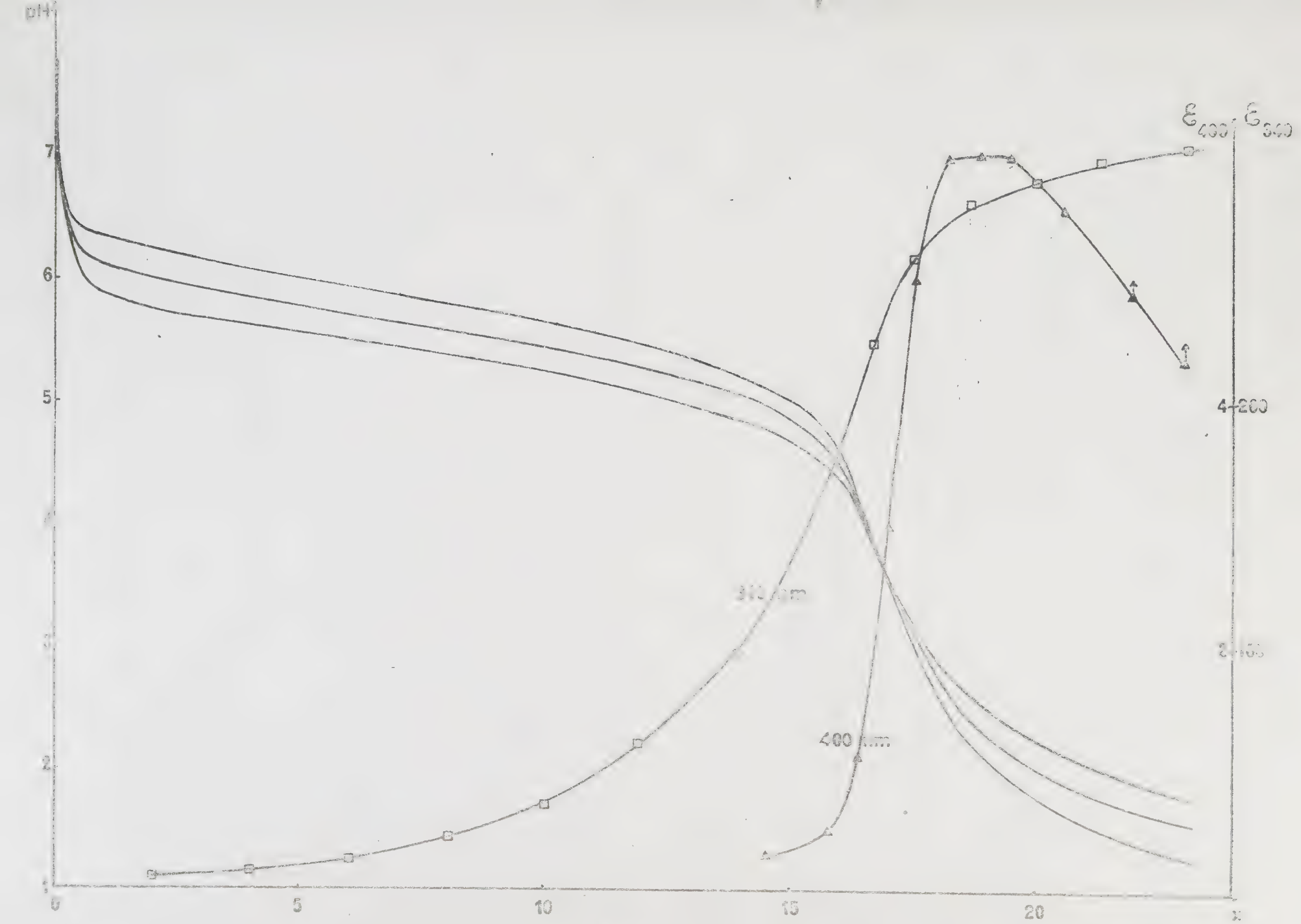

pH
7
6
5
4
2
1
0
5
10
15
20
x
ε_{400}
ε_{340}
4 200
400 nm

Fig. 8

rapidement jusqu'à x = 18 et reste sensiblement constante.

A 400 nm l'absorbance ne devient notable qu'à partir de x = 15-16, atteint rapidement un maximum pour x = 18 et décroît au delà (quand x > 18 les mesures sont effectuées immédiatement car à la longue il se forme un peu de 18-2 très absorbant).

β. Dans les proportions 8,5.

Le maximum de condensation est atteint pour x = 13,5 (fig.9). Le pH est alors 3,9 et la valeur de N 0,6 ± 0,15.

La condensation reste maxima jusqu'à $\bar{x}$ = 14,2 (pH 2,4) puis diminue légèrement (fig.9b).

A 340 nm l'absorbance croît faiblement jusqu'à x = 9 (formation du 6-2 et du paramolybdate) puis rapidement jusqu'à x = 13,5-1 et lentement au delà.

A 400 nm l'absorbance croît brusquement à partir de x = 13 jusqu'à x = 15 et reste constante.

γ. Influence de la dilution.

Il existe une zone de pH (3,9-2,5) où quel que soit le rapport Mo/As (3 , 8,5 ou 11) la condensation est maxima ce qui signifie que la dilution à pH constant n'a pas ou peu d'influence sur la stabilité et la nature des produits formés. Ce fait a été vérifié par spectrophotométrie en suivant à 350 nm l'addition d'arséniate à des solutions 5.10^{-1}, 5.10^{-3} et 5.10^{-3} Mo/l maintenues à pH 3,5 (force ionique ≈ 2)(fig.10).

c) Précipitation de sels de potassium.

En milieu aqueux les solutions correspondant aux maximums de condensation (pH 3,9-3,5) donnent très facilement des précipités blancs par addition de chlorure de potassium. La précipitation est

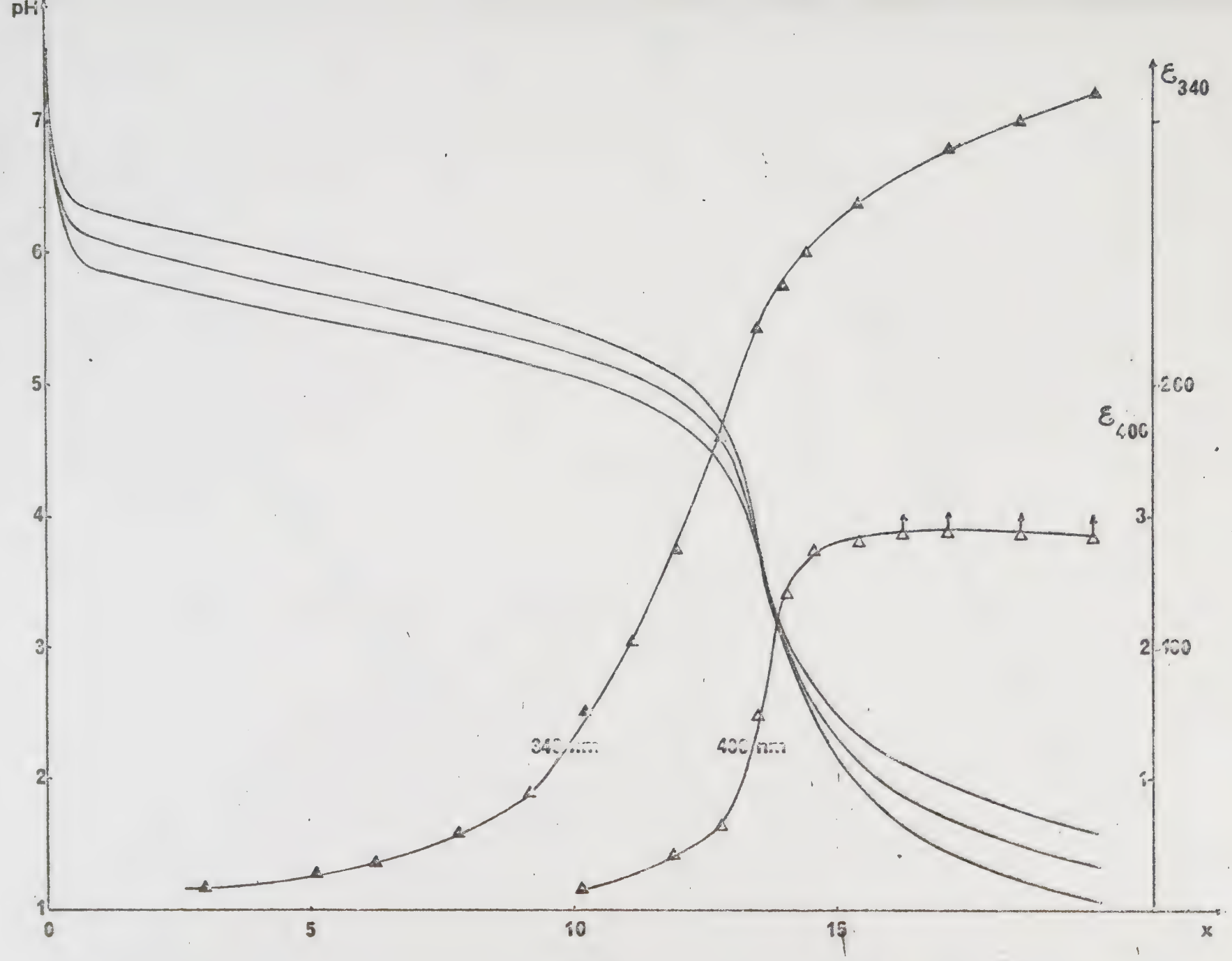

pH
7
6
5
4
3
2
1
0
5
10
15
x
ε_{340}
ε_{400}
200
3
2
340 nm
400 nm

Fig. 9

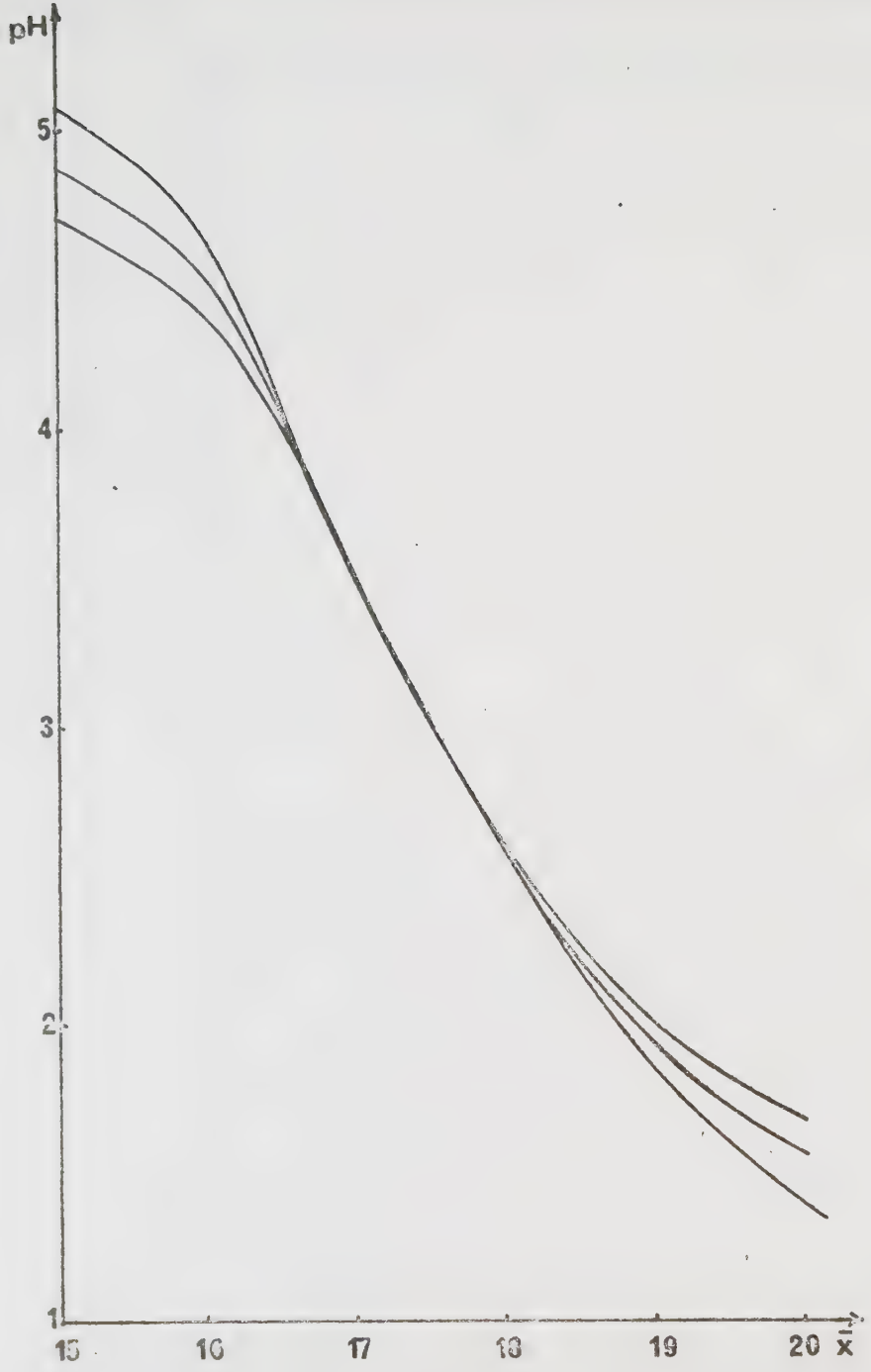


Fig. 8b

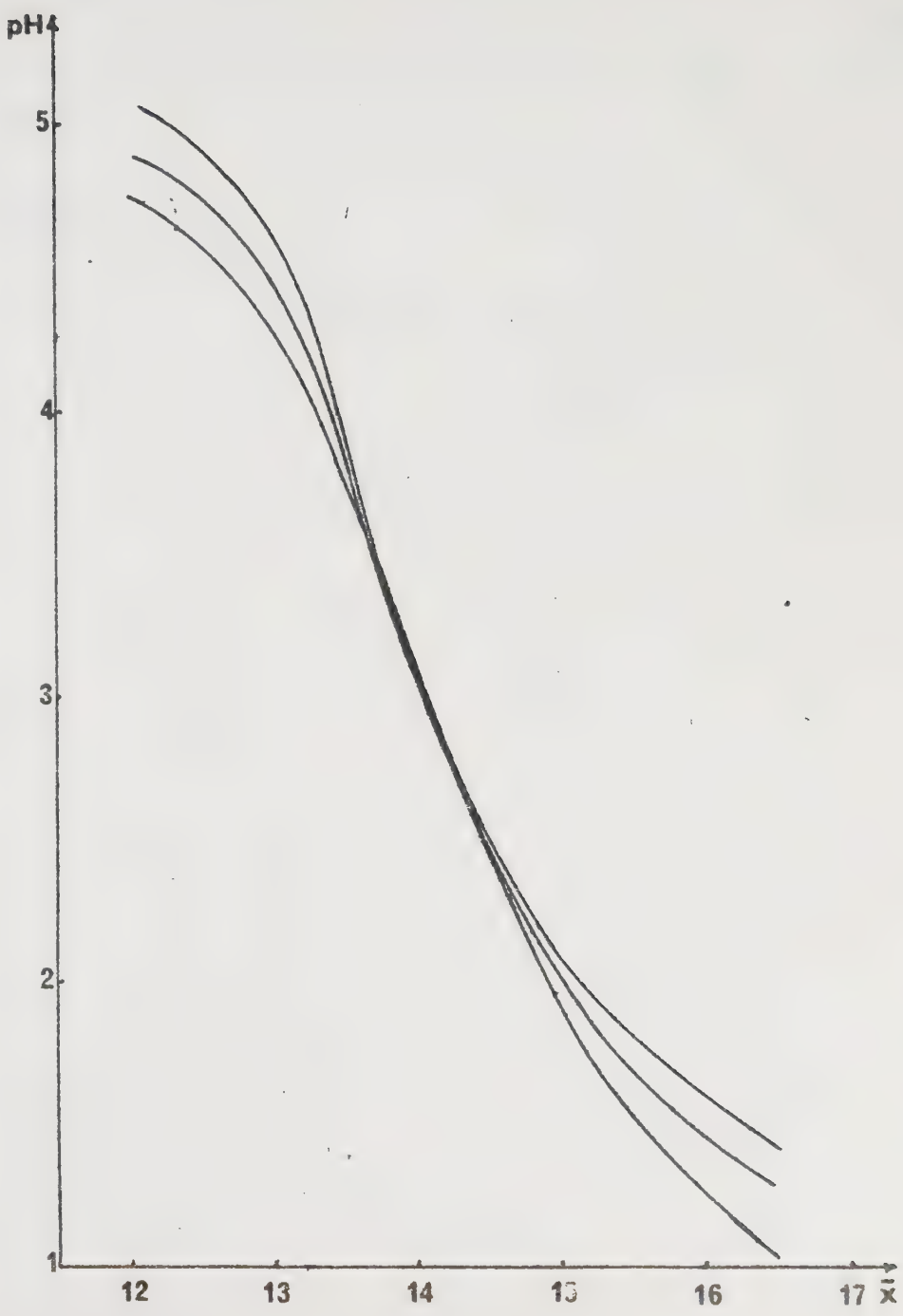


Fig. 9b

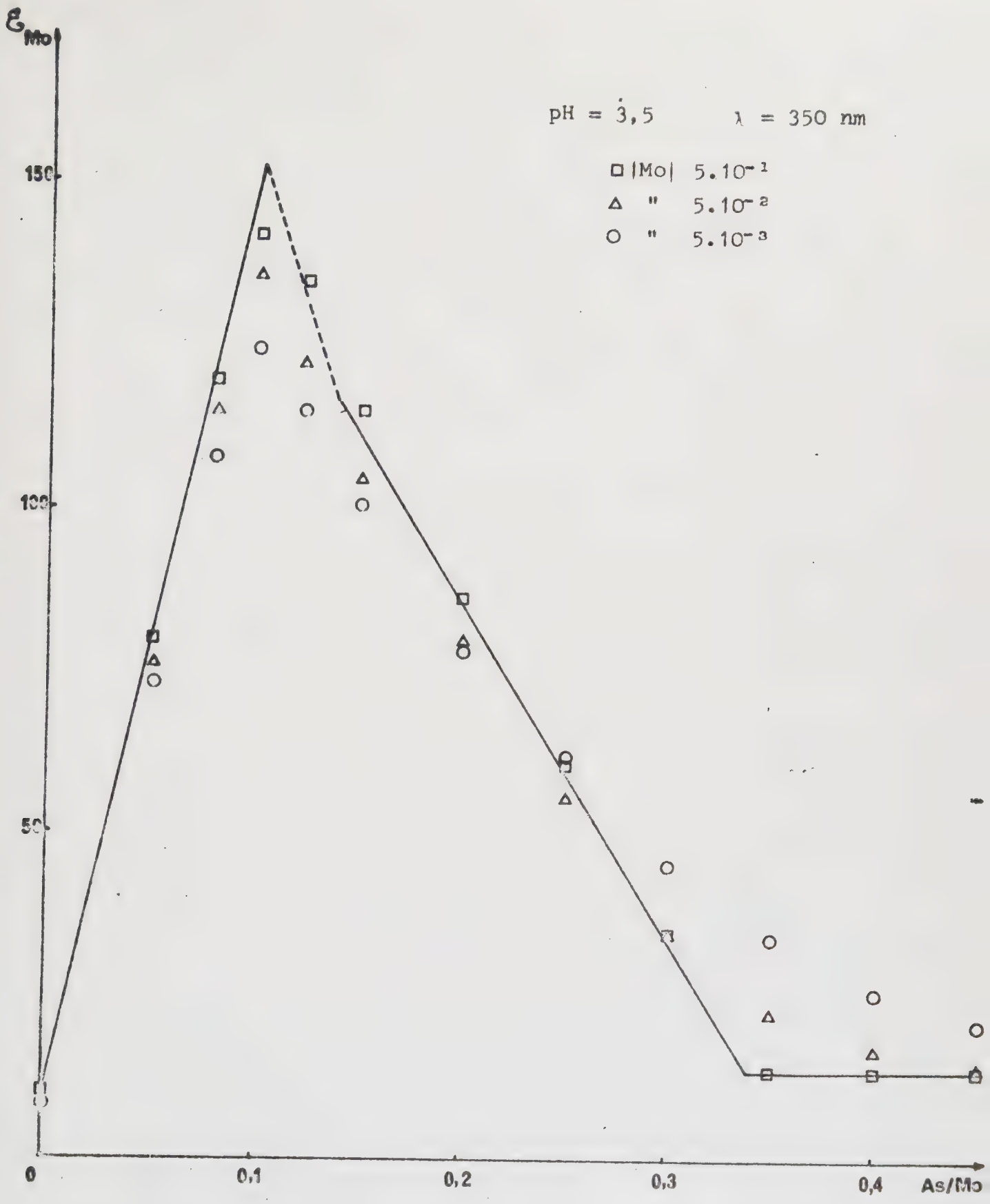


Fig. 10

immédiate même sur des solutions relativement diluées (5.10^{-2}M/l) alors que le molybdate seul dans les mêmes conditions ne précipite qu'au bout de plusieurs heures. Les précipités obtenus à partir de solution de rapport Mo/As respectivement égaux à 8,5 (I), 11 (II) et 13,5 (III) ont été lavés à l'eau, séchés et analysés.

Les rapports Mo/As obtenus sont les suivants:

(I) 7,7 (II) 8,5 (III) 8,6

En milieu eau-dioxanne la précipitation n'est rapide que pour les solutions de rapport Mo/As < 11 ce qui est en accord avec la forte stabilité du 11-1.

d) Interprétation et discussion.

L'étude préliminaire et les résultats de l'analyse des sels de potassium permettent de supposer la présence de 17 molybdo 2 arséniate en solution. Nous allons montrer que tous les résultats précédents sont en accord avec cette hypothèse.

La mesure des surfaces potentiométriques ne permet pas d'obtenir N avec suffisamment de précision pour déterminer la composition exacte des solutions. Cependant, en considérant les espèces susceptibles de se former avec un rapport initial de 8,5

$$HAs_2Mo_{17}O_{62}^{11-} \rightleftarrows 1,38\ HAsMo_{11}O_{39}^{6-} + 0,31\ HAs_2Mo_6O_{26}^{5-}$$

$$\rightleftarrows HAs_2Mo_6O_{26}^{5-} + \frac{11}{7}\cdot Mo_7O_{24}^{6-}$$

et N sera égal à 0,5 dans le cas de la formation complète du 17-2, à 0,84 pour un mélange de 11-1 et 6-2 et à 1,05 s'il ne se forme que le 6-2. La valeur trouvée N = 0,6 ± 0,15 correspond à une certaine proportion de 17-2 (30 à 100%) proportion vraisemblablement d'autant plus importante que l'absorptivité à 400 nm est toujours faible dans ce rapport. Comme d'autre part la dilution modifie très

peu les valeurs de l'absorptivité, alors que dans le cas d'une espèce condensée peu stable elle devrait favoriser la décomposition en 6-2 et paramolybdate le 17-2 peut être considéré comme stable. Il se forme suivant la réaction globale:

$$2\ HAsO_4^{--} + 17\ MoO_4^{--} + 27\ H_3O^+ \longrightarrow HAs_2Mo_{17}O_{62}^{11-} + 41\ H_2O$$

La zone de condensation maxima ($13,5 < \bar{x} \leqslant 14$) correspond à la formation de l'espèce moins ionisée $H_2As_2Mo_{17}O_{62}^{10-}$, le spectre n'étant que légèrement modifié et pour $x > 14$, commence la décomposition.

Dans les proportions Mo/As = 11 la valeur de N obtenue à partir de la mesure des surfaces potentiométriques est égale à $1 \pm 0,2$ alors que la formation totale de 11-1 correspond à 1 et celle de 17-2 à 0,86. La formation partielle de 11-1 à partir de $x = 17$ mise en évidence par la variation de l'absorbance à 400 nm ne fait donc pas apparaître de variation de la condensation; c'est ce qui a été observé. Le nombre d'équivalents acides ajoutés pour atteindre le maximum de condensation (16,6) correspond bien au nombre d'équivalents nécessaires pour former un mélange de 17-2 et de paramolybdate.

En effet si le molybdate seul est acidifié dans les mêmes conditions il faut 1,26 équivalent acide par Mo pour atteindre ce pH. D'ailleurs d'une manière générale si le rapport Mo/As est de la forme $8,5 + a$ (a positif) le maximum de condensation et le saut de pH sont atteints pour $\bar{x} = 13,5 + 1,26\,a$.

Enfin la composition du précipité obtenu dans le rapport 8,5 n'est pas en contradiction avec la formation presque complète du 17-2 dans ces conditions. En effet si le rapport 7,7 correspond à 86% de 17-2 il faut remarquer que le sel de potassium du 6-2 est

très insoluble et que par conséquent il suffit que ce dernier soi présent à l'état de traces pour précipiter. La proportion de 17-2 en solution peut donc être nettement supérieure à 90%.

Etant donné que tous nos résultats sont parfaitement concordants il faut admettre que le spectre du 17 molybdo 2 arséniate est nettement différent de celui du 17 molybdo 2 phosphate (27) ce dernier se formant d'ailleurs dans des conditions bien différentes puisqu'il est obtenu par dégradation de l'acide 18 molybdo 2 phosphorique (29).

En résumé lors de l'acidification de mélange arséniate molybdate la première espèce formée est toujours le 6 molybdo 2 arséniate puis au-dessous de pH 5,5 et à condition que le rapport Mo/As soit favorable, apparaît le 17 molybdo 2 arséniate dont la stabilité maxima est atteinte entre pH 3,8 et 2,8. En dessous de pH 3,5 et si Mo/As $>8,5$ il se forme un peu de 11 molybdoarséniate dont la stabilité maxima est atteinte vers pH 2, la proportion formée ne dépassant pas alors 20%.

Il faut remarquer que bien que concordants nos résultats ne permettent pas d'exclure totalement la présence en solution de 10 molybdoarséniate ou même d'une autre espèce de rapport $9 < Mo/As < 11$, cependant les sels de guanidine obtenus à pH < 3 par Rosenheim et Traube (4) peuvent aussi être des mélanges, la précipitation par les bases organiques dans ces conditions n'étant pas sélective.

4 - Préparation et analyse des solides.

a) 6 molybdo 2 arséniate de sodium.

100 g de molybdate de sodium et 50 g d'arséniate disodique

sont dissous dans 500 ml d'eau et 60 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés en agitant. Il apparaît immédiatement un abondant précipité blanc qui est filtré, lavé à l'eau et redissous dans 200 ml d'eau à 80°C. Le sel précipite par refroidissement sous forme de microcristaux blancs qui sont filtrés, lavés à l'eau et essorés, puis laissés sécher à l'air.

Le molybdène est dosé par polarographie en milieu HCl 6 N (42) et l'arsenic sous forme de 12 molybdoarséniate en milieu eau-dioxanne.(Cf IV Annexe).

Le rapport Mo/As a été trouvé égal à 3.

La courbe de dégradation par la soude et d'acidification a été tracée (fig.11). Il faut 5 éq.HO^- par As pour que la dégradation soit totale et 0,5 éq.H_3O^+ pour obtenir le premier saut de pH. Ce sel est donc le sel neutre du 6 molybdo 2 arséniate

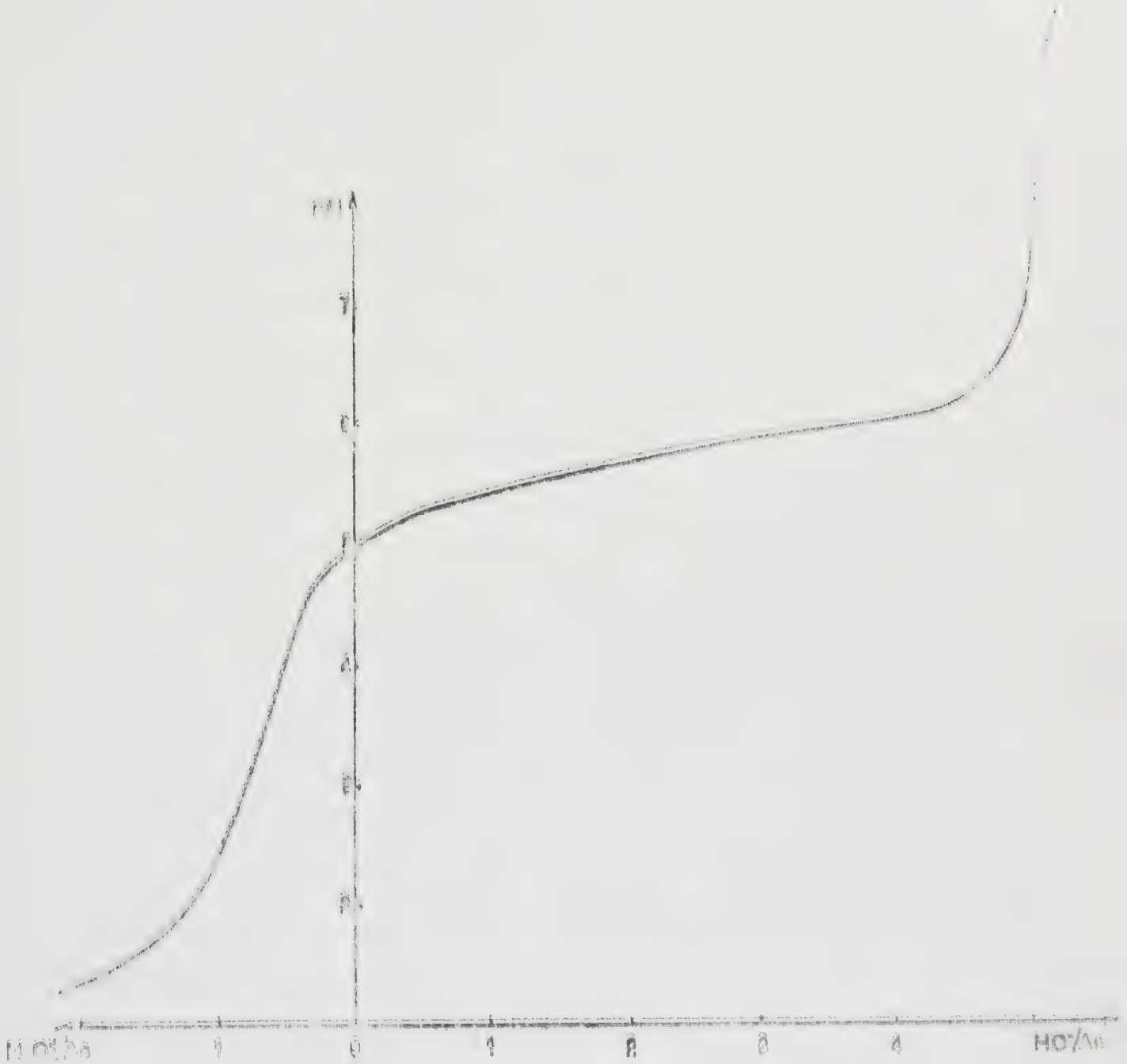
$Na_6As_2Mo_6O_{30}$, 7 H_2O

Ce sel a déjà été préparé par Rosenheim (4) qui le considérait comme le sel trisodique de l'acide "3 molybdoarsénique" et par D. Dunnel (26) qui n'a pas déterminé sa condensation et le considère aussi comme un nonamère.

Les sels correspondants de potassium et d'ammonium peuvent être facilement isolés mais sous forme de poudres car ils sont très insolubles. Par contre nous n'avons pu isoler de sels acides; quel que soit le cation.

b) 17 molybdo 2 arséniate.

Comme il a été montré précédemment il faut partir de mélanges dans lesquels le molybdate est en excès pour éviter la précipitation de 6-2 ce qui exclut la possibilité de recristalliser.


HO⁻/Ac

A 500 ml de solution de molybdate de sodium 1 M sont ajoutés 46 ml d'acide arsénique 1 M puis de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que le pH atteigne 3,8. 200 ml de chlorure de potassium saturé sont alors ajoutés. Le précipité blanc qui apparaît est filtré (sans attendre plus d'une demi heure), lavé à l'eau et séché sous vide sur acide sulfurique.

Le molybdène et l'arsenic sont dosés comme précédemment et le potassium sous forme de tétraphénylborate.

Les résultats sont les suivants:

$\frac{Mo}{As} = 8,5$ $\frac{K}{As} = 5,3$

D'autre part la dégradation en 17 MoO_4^{--} + 2 $HAsO_4^{--}$ nécessite 27,6 éq. HO^- par As. Il semble donc que le composé obtenu corresponde à un mélange de sel neutre et de sel acide mais comme il n'est pas possible de le recristalliser, et que d'autre part la zone de pH dans laquelle on peut éviter à la fois la précipitation de 6-9 et celle du molybdate en excès est assez étroite, il n'a pas été possible de séparer les 2 formes.

c) 11 molybdoarséniate.

Les sels de sodium, de potassium et d'ammonium du 11 molybdoarséniate étant beaucoup plus solubles que les sels correspondants du 17 molybdo 2 arséniate, le solide a été isolé sous forme de sel de tétraméthylammonium en milieu eau-dioxanne. Il faut que le rapport Mo/As dans la solution soit exactement de 11 pour éviter la précipitation de molybdate ou de 17-2.

Une solution de molybdate 0,5 M et d'arséniate 0,0455 M dans un mélange eau-dioxanne à 50% est amené à pH 4,6 par addition d'acide chlorhydrique concentré, une solution concentrée de chlorure

de tétraméthylammonium est alors ajoutée. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé avec un mélange eau-dioxanne et séché sur acide sulfurique sous vide.

La poudre jaune obtenue est analysée; les résultats sont les suivants: $\frac{Mo}{As} = 10,9$

La dégradation totale en MoO_4^{--} et $HAsO_4^-$ nécessite 18,2 équivalents HO^- par As. Ce sel correspond donc à:

$$[(CH_3)_4N]_6\ HAsMo_{11}O_{39} \cdot x\ H_2O$$

A l'eau de cristallisation s'ajoute toujours dans ces conditions du dioxanne de cristallisation.

Nous avons signalé précédemment que les sels de bases organiques étaient peu caractéristiques car à peu près toutes les espèces peuvent précipiter dans les mêmes conditions. Cependant dans ce cas le sel obtenu, insoluble en milieu eau-dioxanne est soluble dans l'eau (il est en fait lentement décomposé) et la solution obtenue (pH = 2) laisse précipiter à la longue ou rapidement à chaud un composé légèrement enrichi en As. Il semble donc que le 11 molybdoarséniate obtenu puisse être considéré comme un composé parfaitement défini.

C - SOLUTIONS MOLYBDOARSENIQUES DE PH < 2.

1 - Instabilité du 12 molybdoarséniate en milieu aqueux.

Le 12 molybdoarséniate a été préparé en milieu eau-dioxanne (10)(Ch.IV). Si l'acide cristallisé est dissous dans l'eau, sa coloration jaune disparaît presque immédiatement et la polarographie montre qu'il est entièrement décomposé, et cela quel que soit le pH. Si la concentration est suffisante ($Mo \geqslant 10^{-2}$ M) il apparaît lentement l'acide 18 molybdo 2 arsénique qui se forme plus rapidement en milieu concentré. En diluant après équilibre une solution

concentrée, la loi de Beer est suivie pour toutes les longueurs d'onde (les mesures ont été effectuées pour $\lambda > 400$ nm) ce qui montre que la seule espèce présente en solution concentrée est l'acide 18 molybdo 2 arsénique. En effet ce dernier n'évolue que très lentement tandis que le 12 molybdoarséniate se décompose immédiatement; si la solution concentrée était un mélange des 2 espèces, il ne resterait que le 18 molybdo 2 arséniate en solution diluée et la loi de Beer ne serait pas respectée.

Ainsi s'il existe de l'acide 12 molybdoarsénique en solution aqueuse à l'équilibre ce ne peut être qu'à l'état de traces en solution concentrée ou alors à température plus élevée puisque le sel de potassium très insoluble peut être préparé à 60°C (9).

2 - Stabilité de l'acide 18 molybdo 2 arsénique.

Alors qu'à pH > 2 les solutions molybdoarséniques préparées par mélange ou par dissolution de 6 molybdo 2 arséniate de sodium atteignent leur état d'équilibre presque instantanément, il faut attendre de quelques minutes à plusieurs semaines suivant les conditions expérimentales à pH < 2, zone dans laquelle les acides 18 molybdo 2 arsénique et "trimolybdoarsénique" sont susceptibles de se former. Outre la température, la force ionique et la nature de l'anion et du cation du sel de fond influent sur l'équilibre. Mlle Chauveau (30) a montré que les molybdophosphates étaient moins stables en présence d'ions chlorure ou sulfate qui forment facilement des complexes avec le molybdène; il en est de même avec les acides molybdoarséniques aussi avons nous opéré en présence d'acide perchlorique et de perchlorate. Les proportions à différents pC_H d'acide 18 molybdo 2 arsénique à l'équilibre à 20°C ont été mesurées sur des solutions 1 , 10^{-1} et 10^{-2} Mo/l en présence de $NaClO_4$ 2 M (fig.12). Ces solutions ont été préparées soit

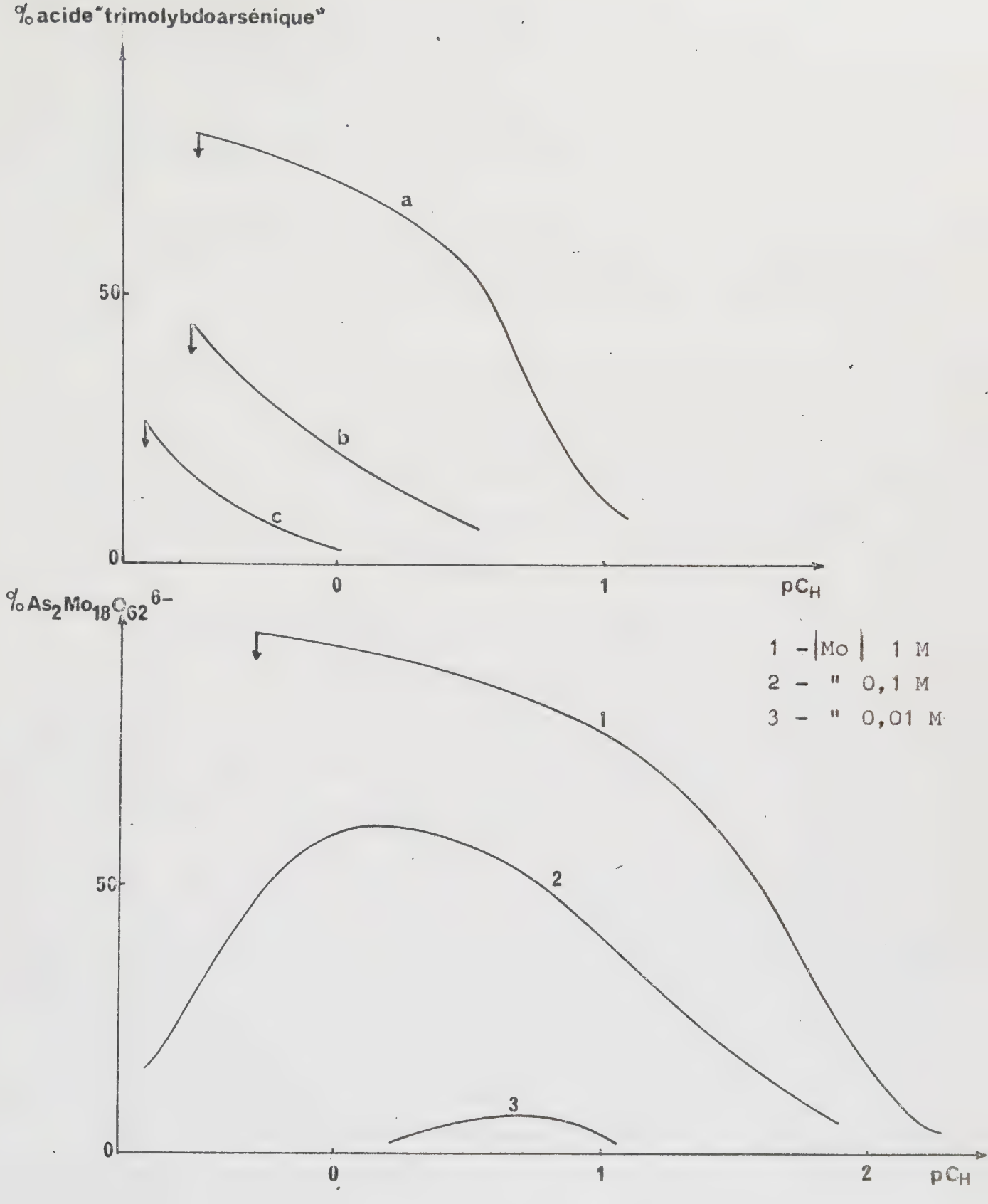

% acide "trimolybdoarsénique"
50
0
a
b
c
0
1
pCH
% As2Mo18O62 6-
1 - |Mo| 1 M
2 - " 0,1 M
3 - " 0,01 M
50
0
1
2
3
0
1
2
pCH

Fig. 12

par mélange de molybdate et d'arséniate dans le rapport 18/2 soit par dissolution de l'acide solide. Le pC_H est déterminé par mesure à l'électrode de verre étalonnée sur une solution d'acide perchlorique dans $NaClO_4$ 2 M ou par calcul pour les solutions les plus acides.

On peut remarquer que la formation de l'acide 18 molybdo 2 arsénique n'est pratiquement totale que dans une zone de pH assez restreinte et si $C_{Mo} \geqslant 1$ M.

D'autre part l'influence de la force ionique est très importante, ainsi à pH 0,5, pour une concentration en Mo de 0,1 M, la proportion d'acide formé varie de 40 à 80% quand la concentration en $NaClO_4$ varie de 0 à 5 M. La formation est aussi légèrement favorisée si le sodium est remplacé par le lithium.

3 - Stabilité de l'acide "3 molybdoarsénique".

L'étude a été effectuée comme précédemment mais en présence de perchlorate de lithium, le sel acide de sodium étant peu soluble. Les mesures ont été effectuées à différents pC_H sur des solutions à l'équilibre de concentrations respectives:
(a) Mo 1 M Li 2 M ; (b) Mo 0,1 M Li 2 M ; (c) Mo 0,1 M Li 0,2 M.
L'influence du lithium (ou Na) sur la formation de l'acide "trimolybdoarsénique" est très importante (plus que l'excès d'acide perchlorique). D'autre part ce n'est qu'en solution concentrée que la proportion formée devient relativement importante, ce qui est un indice de condensation (fig.12b).

Enfin il faut remarquer que cette espèce n'est pas thermodynamiquement stable au-dessus de pC_H 1. Si cependant il peut être étudié jusqu'à pH 10, c'est en raison de sa faible vitesse de dégradation.

4 - Espèces plus riches en arsenic.

L'influence de l'excès d'arséniate sur la formation de l'acide "trimolybdoarsénique" a été étudiée dans différentes conditions (fig.13). Dans tous les cas un léger excès d'arséniate favorise sa formation mais quand As/Mo devient supérieur à 2 sa proportion diminue et devient même très faible pour As/Mo > 5. Il apparaît donc que contrairement au milieu neutre où le 6 molybdo 2 arséniate est l'espèce la plus riche en arsenic, il existe en milieu acide une ou plusieurs espèces plus riches en arsenic que l'acide "trimolybdoarsénique", espèces qui même beaucoup moins stables verraient leurs formations favorisées par l'excès d'arsenic.

La formation de ces espèces a été étudiée par spectrophotométrie en milieu acide perchlorique 5 M. En effet (fig.13) pour un même rapport As/Mo >3 la proportion d'acide "trimolybdoarsénique" est d'autant plus faible que le milieu est plus acide alors que dans les proportions stoechiométriques l'effet est inverse, ce qui signifie que les espèces riches en arsenic sont stabilisées par l'élévation de l'acidité. D'autre part dans ce milieu il ne se forme plus de 6 molybdo 2 arséniate et d'après Krumenacker (31) le molybdate libre peut être considéré comme totalement sous forme cationique, et aux concentrations utilisées principalement sous forme de dimère $HMo_2O_6^+$.

L'étude a été effectuée sur des solutions de concentrations en Mo inférieures à $2,5.10^{-2}$ M. L'équilibre est alors atteint en quelques minutes et nous avons admis qu'il ne se forme pas d'acide "trimolybdoarsénique" dont la formation est lente, d'ailleurs d'autant plus lente que la solution est plus diluée.

En milieu $HClO_4$ 5 M les spectres d'une série de solutions

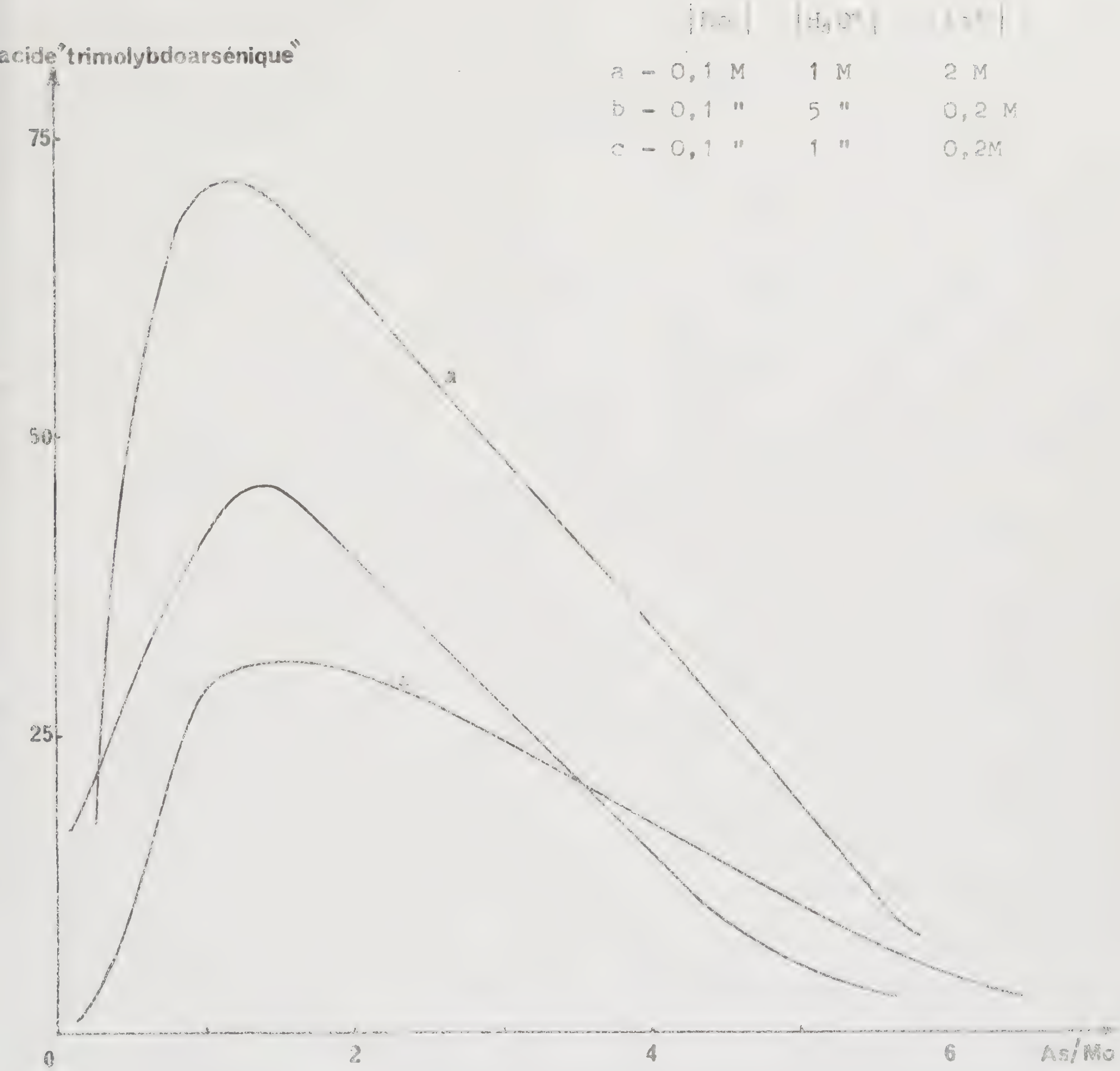

acide "trimolybdoarsénique"
a - 0,1 M 1 M 2 M
b - 0,1 " 5 " 0,2 M
c - 0,1 " 1 " 0,2M
75
50
25
0
2
4
6
As/Mo
a

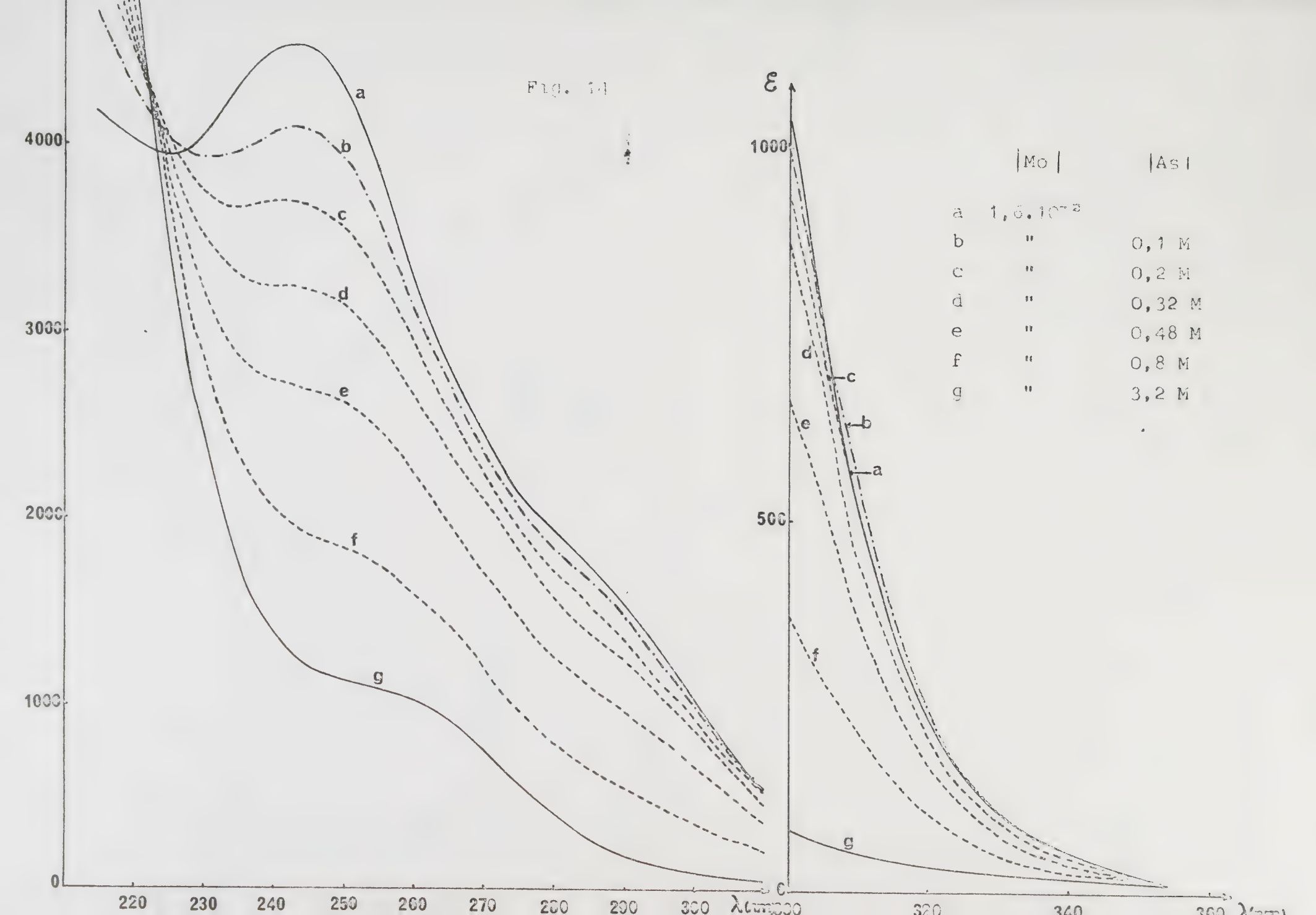
Fig. 13

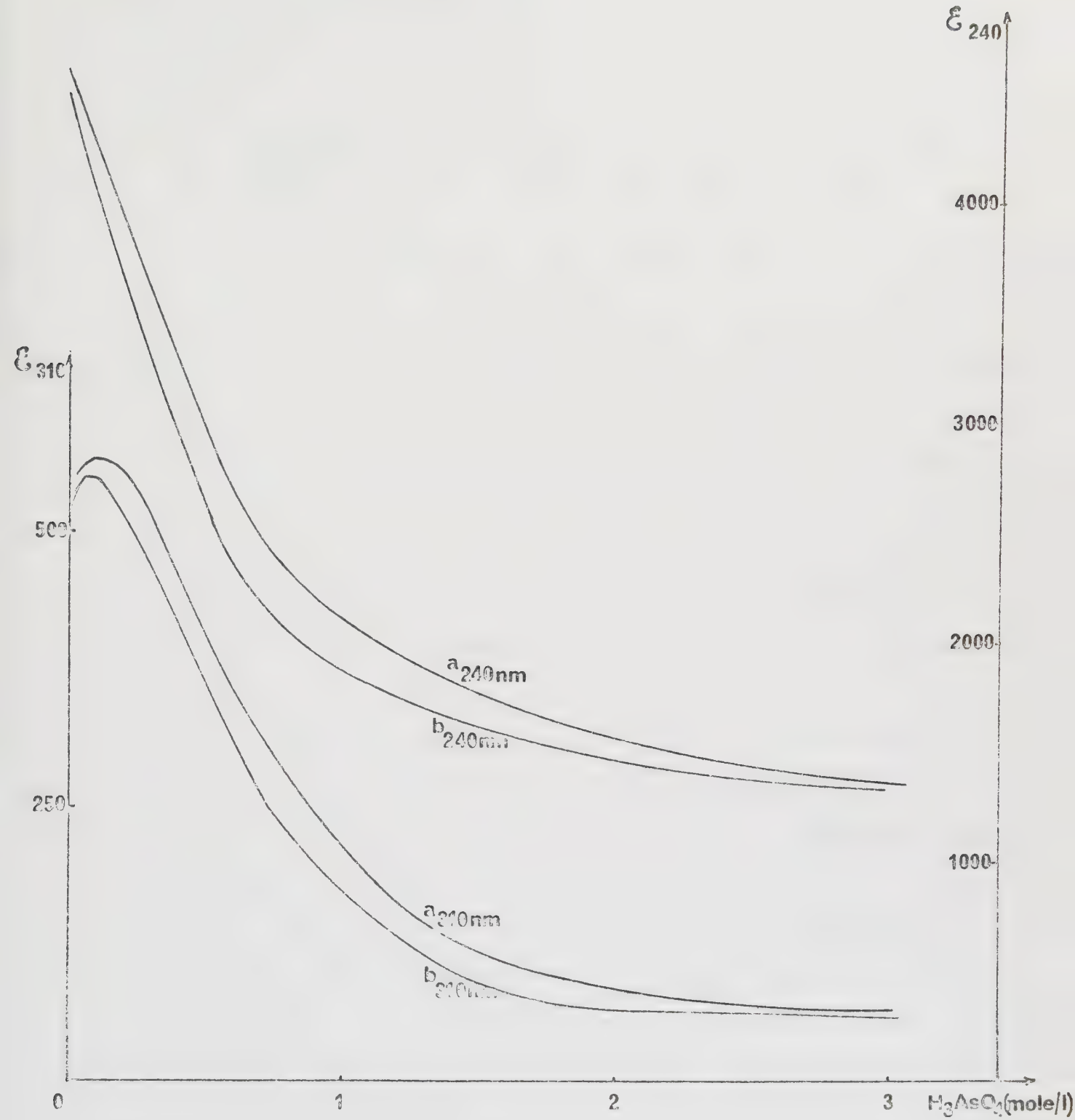
$1,6.10^{-3}$ Mo/l contenant des quantités croissantes d'acide arsénique ont été mesurés (fig.14). Le spectre d'abord très voisin de celui du molybdate se différencie peu à peu et une limite est atteinte quand la concentration de H_3AsO_4 est supérieure à 2 M. Sur la figure 15 où a été portée l'absorptivité (rapportée à Mo) en fonction de la concentration en As, il apparaît qu'à 240 nm l'absorptivité décroît et tend vers une limite, tandis qu'à 310 nm l'addition d'acide arsénique provoque d'abord une augmentation, puis une diminution de l'absorptivité, qui tend ensuite vers une limite dans les mêmes conditions. D'autre part quand As > 0,4 tous les spectres passent par un point isobestique et les solutions correspondent au mélange de 2 espèces seulement (espèces absorbantes).

Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant qu'il se forme successivement deux espèces molybdoarséniques que nous symboliserons par As_aMo_b (I) et $As_{a'}Mo_{b'}$ (II). Quand pour une même concentration en arsenic la concentration du molybdate augmente, l'absorptivité croît (λ > 220 nm), et si $|As| > 0,4$ la courbe passe toujours par le point isobestique. Les espèces étant inchangées le molybdène doit être plus condensé dans (I) que dans (II) ($b > b'$).

Le spectre de (II) est connu avec précision puisqu'il correspond au spectre limite, par contre il n'est pas possible d'obtenir (I) seul, même sur des solutions plus concentrées, et les courbes telles que celles de la figure 15 permettent seulement d'obtenir un ordre de grandeur pour les absorptivités de (I). Cependant à 240 nm l'absorptivité de (I) est obtenue avec une incertitude suffisamment faible pour permettre de déterminer les proportions de (I) et (II) dans un mélange, à condition que (I) ne soit pas prépondérant.

Fig. 14


ε
4000
3000
2000
1000
0
220
230
240
250
260
270
280
290
300
λ(nm)
a
b
c
d
e
f
g
1000
500
0
300
320
340
360
λ(nm)
|Mo|
|As|
a 1,6.10⁻³
b " 0,1 M
c " 0,2 M
d " 0,32 M
e " 0,48 M
f " 0,8 M
g " 3,2 M



a $|Mo| = 1,6.10^{-3}M$

b " = $8.10^{-3}M$

Fig. 19

L'équilibre $As_aMo_b + x\ As \rightleftharpoons \frac{b}{b'}\ As_{a'}Mo_{b'}$

a été étudié en maintenant $|As| = 0,6\ M$ et en faisant varier la concentration de Mo de 24 à $4.10^{-3}\ M$ en vue de déterminer $\frac{b}{b'}$

En effet:

$$\frac{|As_{a'}Mo_{b'}|^{\frac{b}{b'}}}{|As_aMo_b|} = K \quad \text{ou sous forme logarithmique :}$$

$$\log K + \log|As_aMo_b| = \frac{b}{b'} \log|As_{a'}Mo_{b'}|$$

En portant $\log|As_aMo_b|$ en fonction de $\log|As_{a'}Mo_{b'}|$ nous avons obtenu une droite (fig.16a) dont la pente est égale à 1,86 valeur voisine de 2. Les valeurs possibles pour b sont alors 2, 4, 6 etc.. correspondant respectivement à b' = 1, 2, 3 etc... La condensation du molybdène dans (I) peut être comparée à celle du molybdène dans le molybdate libre. En effet quand $|As|$ est maintenu constant et en excès de telle sorte que la solution soit un mélange de (I), (II) et molybdate (considéré comme dimère) et que la concentration du molybdène varie: si $b > 2$ la dilution favorise à la fois (II) et le molybdate, mais si $b = 2$ la dilution favorise seulement (II) et les solutions diluées doivent alors correspondre à des mélanges de la solution la plus concentrée et de (II). L'expérience a été réalisée en maintenant $|As| = 0,2\ M$ et en faisant varier le molybdène de 22 (A) à 8 et $4.10^{-3}\ M$. L'absorptivité (rapportée à Mo) des différentes solutions à 220 nm est la même mais ce point isobestique n'est pas significatif car à cette longueur d'onde les absorptivités des différentes espèces sont très voisines, aussi pour chaque solution la proportion de (A) a été calculée à plusieurs longueurs d'onde:

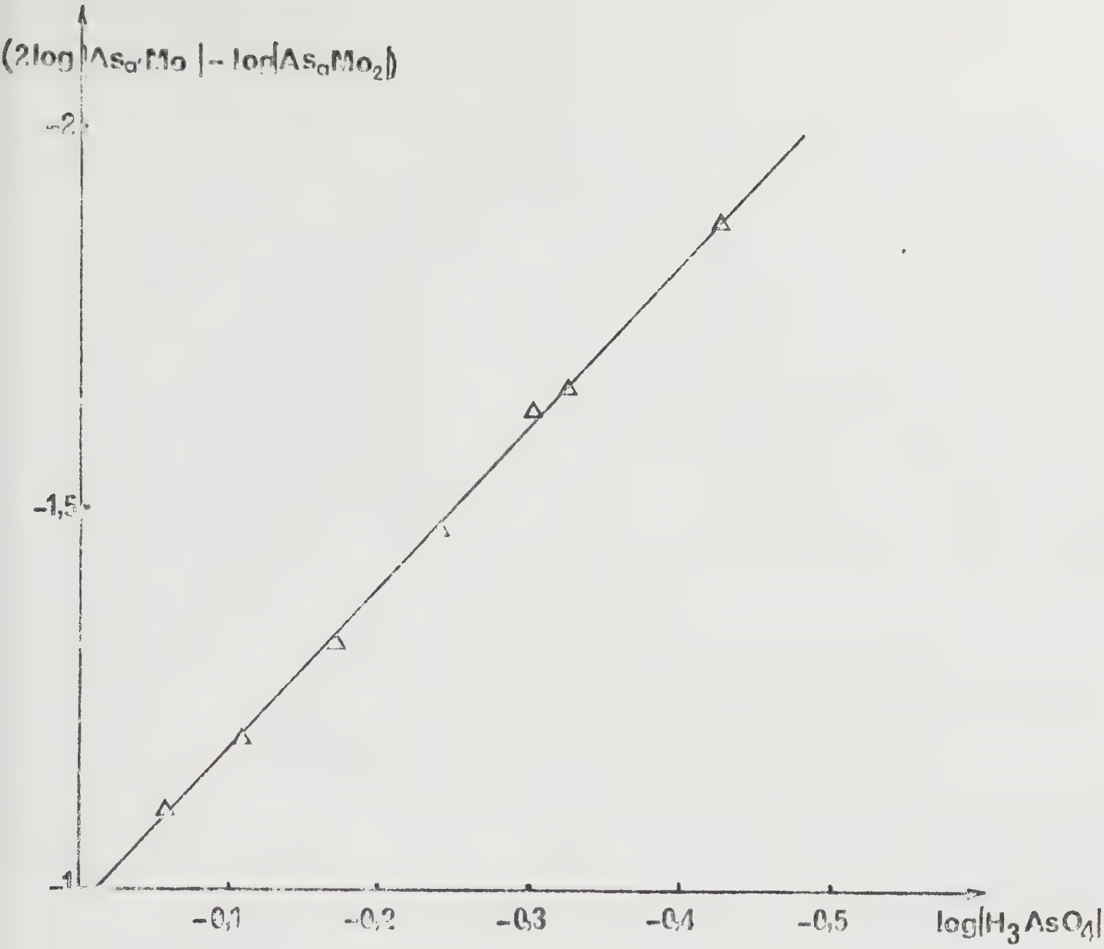

(2log |As$_a$Mo | - log|As$_a$Mo$_2$|)
-2
-1,5
-1
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
-0,5
log|H$_3$AsO$_4$|

Fig. 16b

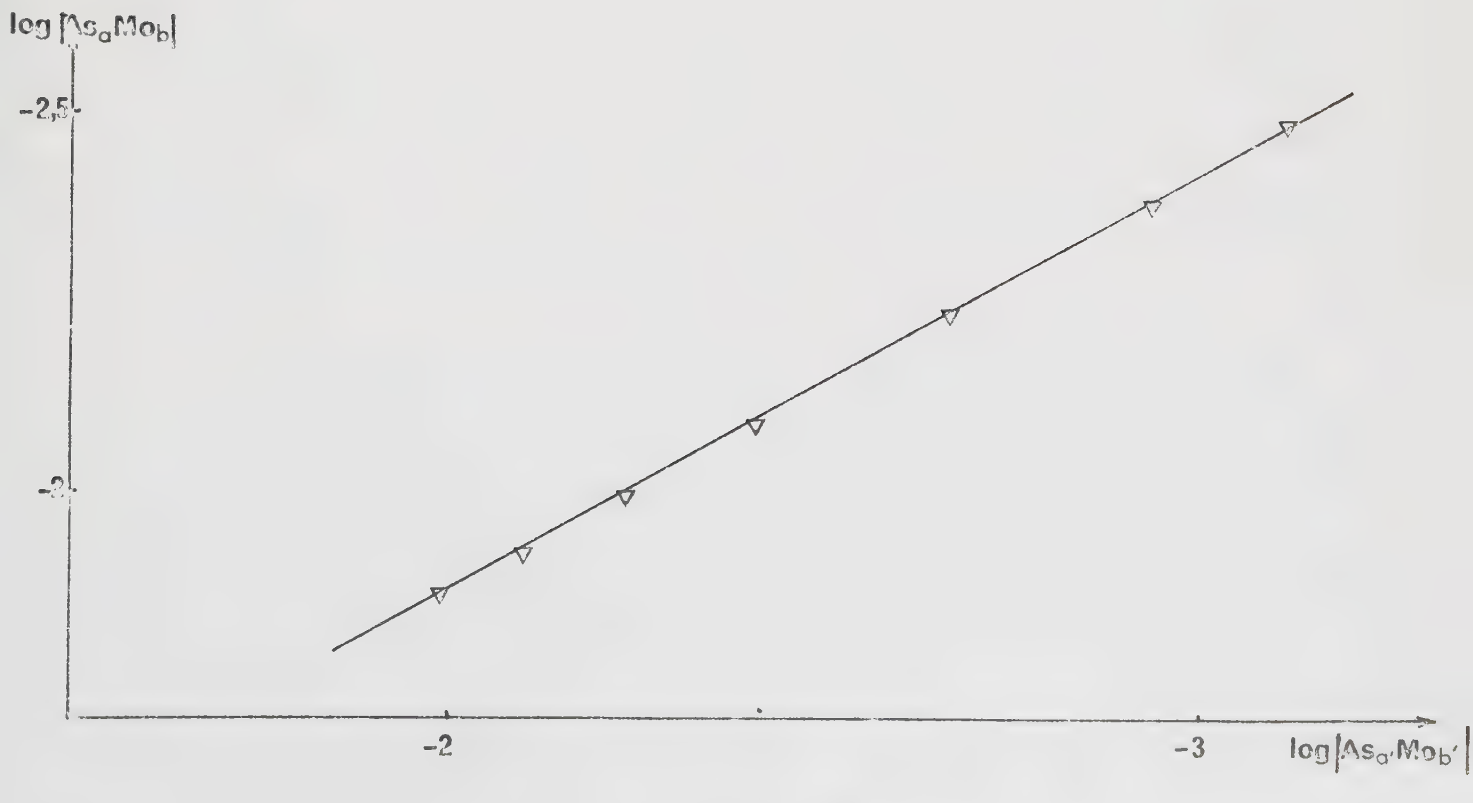

log |As$_a$Mo$_b$|
-2,5
-2
-2
-3
log|As$_a$Mo$_{b'}$|

Fig. [illegible]

λ nm	240	260	285	325
% A(Mo = 8.10^{-3})	80,7	78,8	79,2	79,1
% A(Mo = 4.10^{-3})	66	61,4	63,2	63,5

Ces résultats sont en accord avec b = 2 soit b' = 1. Le fait que le molybdène ne soit pas condensé dans (II) est en accord avec le spectre de cette espèce, d'ailleurs voisin de celui du monomère molybdique (31), qui ne présente pas de bande d'absorption au delà de 230 nm.

L'équilibre entre (I) et (II) s'écrit alors:

$$As_aMo_n + (2a' - a)\,As \rightleftharpoons 2\,As_{a'}Mo$$

et la loi d'action de masse sous forme logarithmique

$$\log K = |\log As_aMo_n| + (2a' - a)\log|As| - 2\log|As_{a'}Mo|$$

En portant $2\log|As_{a'}Mo| - \log|As_aMo_n|$ en fonction de $\log|As|$ la droite obtenue (fig.16b) a pour pente 2 a'- a . Les concentrations de I et II ont été mesurées à 240nm sur des solutions 24 , 16 et 8 10^{-3} Mo/l ($0{,}4M \leqslant |As| \leqslant 1\,M$). Comme $|As| \gg |Mo|$ $|As|_{éq} \neq |As|_{total}$. Cependant nous avons tenu compte de l'arsenic complexé en prenant a = a' = 2 qui sont les valeurs minimales possibles. La valeur de la pente égale à 2,14 est voisine de 2 et l'équilibre s'écrit alors:

$$As_aMo_n + 2\,As \rightleftharpoons 2\,As_{\left(\frac{a+2}{2}\right)}Mo$$

Les valeurs possibles pour a sont 2, 4, 6 etc... et les méthodes spectrophotométriques précédentes ne permettent pas de déterminer a avec précision. Cependant, étant donné d'une part l'influence de l'arsenic sur la formation de (I) et d'autre part le fait que H_3AsO_4 seul ne se polymérise pas la valeur de a le plus probable est 2, ce qui correspond à a' = 2. Les deux espèces molybdoarséniques riches en arsenic correspondraient alors aux

rapports $\frac{As}{Mo}$ 2/2 et 2/1

Une étude en milieu $HClO_4$ 6M donne des résultats identiques mais les 2 espèces formées sont un peu plus stables.

5 - Détermination de la condensation de l'acide "3 molybdoarsénique".

La composition des solutions molybdoarséniques en milieu acide étant connue, nous avons cherché à déterminer la condensation de l'acide "trimolybdoarsénique" en considérant l'équilibre

$$H_6As_2Mo_{18}O_{62} + 4\ H_3AsO_4 \rightleftharpoons \frac{6}{y}\ (H_3AsMo_2O_{10})_y \quad (5\text{-}1)$$

à une acidité donnée.

Les concentrations $|H_6As_2Mo_{18}O_{62}|$ (en abrégé $|As_2Mo_{18}|$) et $|(AsMo_2)_y|$ étant déterminées comme précédemment, la concentration $|H_3AsO_4|$ ne peut être obtenue que par différence, mais il n'est pas possible d'obtenir des solutions renfermant seulement ces trois espèces à moins que la concentration de l'acide arsénique ne devienne négligeable devant celles des deux autres. Aussi avons nous choisi des conditions telles

- qu'il ne se forme pas d'autres polymolybdoarséniates (milieu $HClO_4$ 5 M, Mo/As $\geq$ 3)

- ou que la concentration de ces derniers puisse être évaluée (milieu $HClO_4$ 1 M, Mo/As = 3)

a) En milieu $HClO_4$ 1 M.

Nous avons préparé une série de solutions de rapport Mo/As = 3, la concentration en Mo variant de 1 M à 0,1 M ($|H^+| = 2$ M) et nous avons admis que dans ces conditions tout le molybdène qui n'était pas sous forme d'acides "trimolybdoarsénique" et 18 molybdo 2 arsénique était sous forme d'acide 6 molybdo 2 arsénique. Pour

que cette hypothèse soit valable, il faut que les solutions soient concentrées puisque l'acide 6 molybdo 2 arsénique est alors à la limite de sa zone de stabilité.

D'ailleurs, dans les conditions de l'expérience, la proportion de Mo sous forme de $(AsMo_3)_x + As_2Mo_{18}$ varie de 94 à 83%, donc même si le 6 molybdo 2 arséniate n'est pas totalement formé $|H_3AsO_4| \simeq 4|As_2Mo_{18}|$

La loi d'action de masse sous forme logarithmique pour l'équilibre (5-1): $\log K = \log|As_2Mo_{18}| + 4 \log|H_3AsO_4| - \frac{6}{x} \log |(AsMo_3)_x|$ peut alors s'écrire $\log K' + \frac{6}{x} \log|(AsMo_3)_x| = 5 \log|As_2Mo_{18}|$

Sur la figure 17 a été porté $\log|As_2Mo_{18}|$ en fonction de $\log|(AsMo_3)_x|$; les points correspondant aux solutions les plus concentrées s'alignent sensiblement sur une droite dont la pente $(\frac{6}{5x})$ égale à 0,325 correspond à $x = 3,7$.

Etant donné l'hypothèse initiale, il est logique de considérer que la valeur réelle est l'entier supérieur soit $x = 4$.

2) En milieu $HClO_4$ 5 M.

En choisissant des solutions telles que Mo/As > 3, les conditions sont théoriquement meilleures que les précedentes; cependant la faible solubilité de l'acide "trimolybdoarsénique" limite la variation possible des concentrations, d'autre part pour les solutions diluées et très acides la méthode de dosage de l'acide "trimolybdoarsénique" utilisée est moins précise (3 à 6%).

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau LI. La concentration en Li^+ est maintenue égale à 0,35 M, la concentration des hétéropolymolybdates est exprimée en Mo/l.

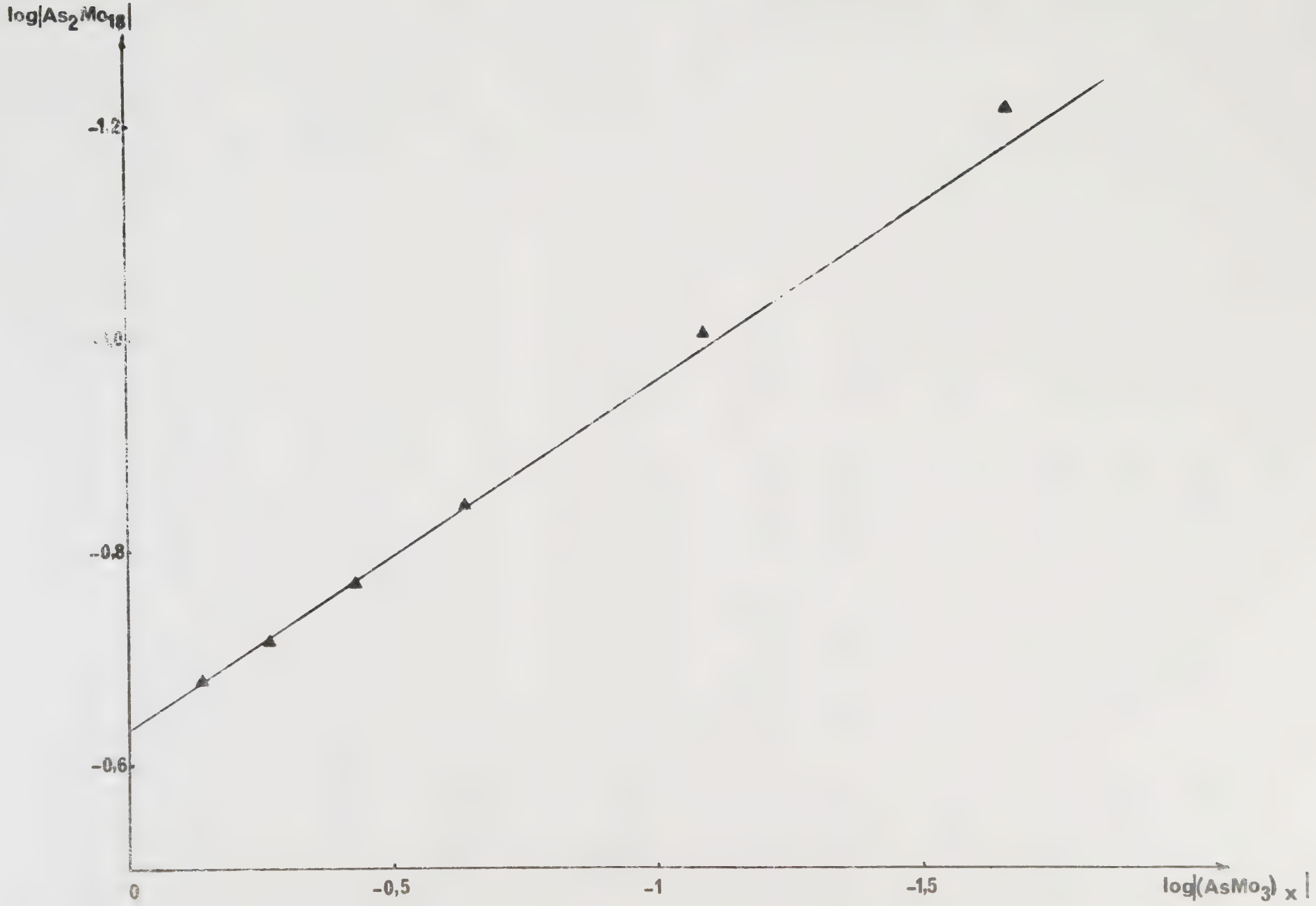


Fig. 17

Tableau II

Mo_{total}	As_{total}	As_2Mo_{18}	$(AsMo_3)_x$	Mo_{libre}	H_3AsO_4
0,1	$2,5.10^{-2}$	$0,88.10^{-2}$	$1,78.10^{-2}$	$7,36.10^{-2}$	$1,809.10^{-2}$
0,1	2.10^{-2}	$1,09.10^{-2}$	$1,12.10^{-2}$	$7,79.10^{-2}$	$1,506.10^{-2}$
0,1	$1,67.10^{-2}$	$1,2.10^{-2}$	$0,75.10^{-2}$	$8,05.10^{-2}$	$1,284.10^{-2}$
0,125	$2,5.10^{-2}$	$2,18.10^{-2}$	$2,08.10^{-2}$	$8,24.10^{-2}$	$1,565.10^{-2}$
0,125	$2,085.10^{-2}$	$2,47.10^{-2}$	$1,35.10^{-2}$	$8,68.10^{-2}$	$1,36.10^{-2}$
0,15	$2,5.10^{-2}$	$4,0.10^{-2}$	$2,02.10^{-2}$	$8,98.10^{-2}$	$1,382.10^{-2}$
0,175	$2,92.10^{-2}$	$5,6.10^{-2}$	$2,69.10^{-2}$	$9,21.10^{-2}$	$1,402.10^{-2}$

En portant $\log|As_2Mo_{18}| + 4 \log|H_3AsO_4|$ en fonction de $\log|(AsMo_3)_x|$ (fig.18a) on obtient une droite dont la pente $(\frac{x}{6})$ est égale à 0,65 ce qui correspond à x = 3,9 (valeurs limites 3,3 et 4,8).

Le résultat obtenu précédemment est confirmé et l'acide "3 molybdoarsénique" est donc un tétramère que nous appellerons dorénavant acide 3 molybdoarsénique tétramère.

La même expérience permet de déterminer la condensation du molybdate dans ce milieu, en considérant l'équilibre

$$H_6As_2Mo_{18}O_{62} \rightleftharpoons 2\ H_3AsO_4 + \frac{18}{x}\ (MoO_3)_x$$

La droite obtenue (fig.18b) en portant $\log|As_2Mo_{18}| - 2 \log|H_3AsO_4|$ en fonction de $\log (Mo_{libre})$ a une pente égale à 10 ce qui correspond à x = 1,8. Ce résultat confirme bien la présence en ce milieu du cation $HMo_2O_6^+$ signalé par F. Chauveau (30) et L. Krumenacker(31)

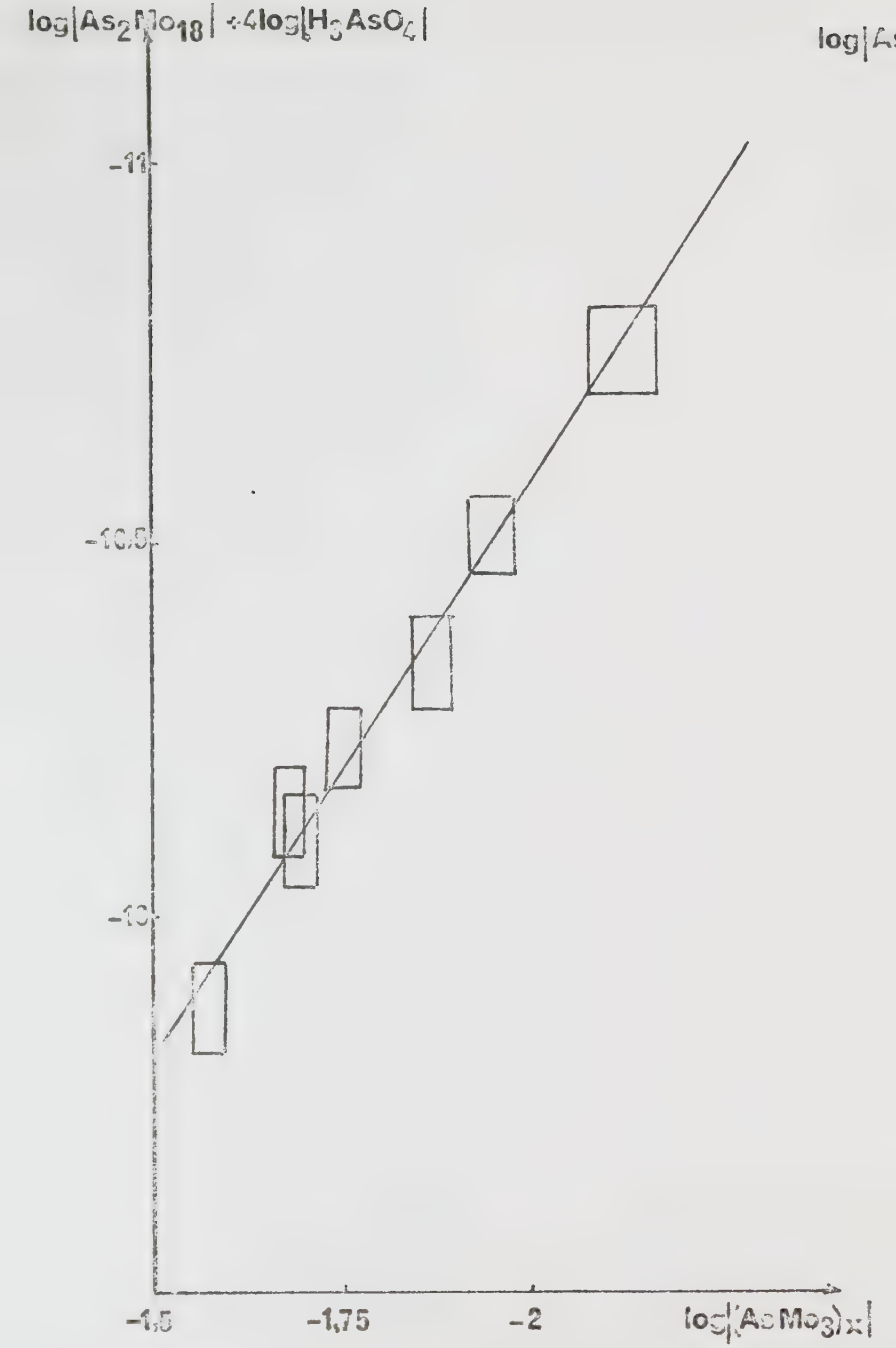


Fig. 18 a

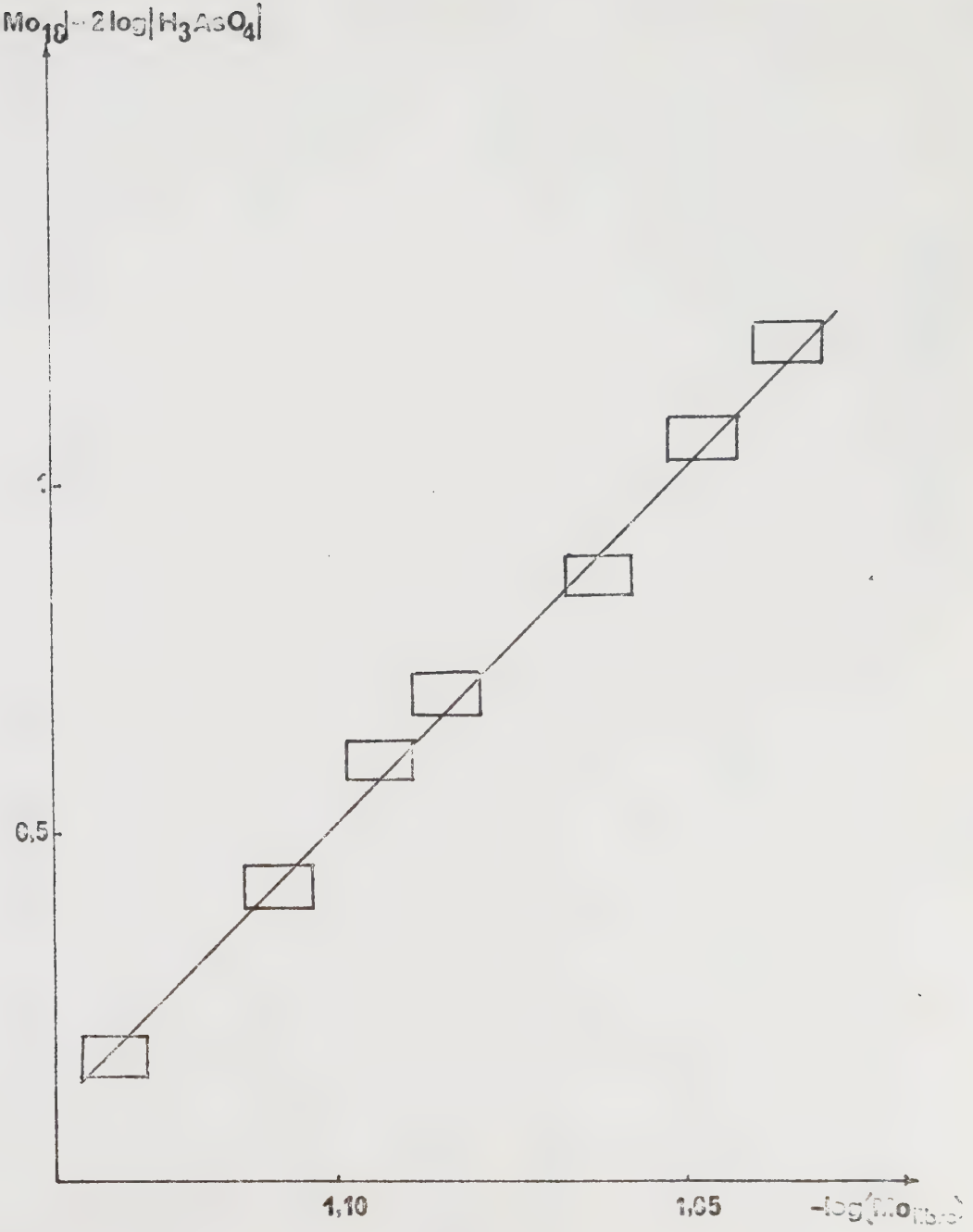


Fig. 18 b

6 - Résumé et conclusion.

Les espèces stables en milieu acide à la température ordinaire sont l'acide 18 molybdo 2 arsénique et 3 molybdoarsénique tétramère; d'autre part quand l'arsenic est en excès il se forme deux espèces riches en As dans les rapports Mo/As 2/2 et 1/2. La stabilité de l'acide 18 molybdo 2 arsénique* passe par un maximum pour $0,5 < |H_3O^+| < 2$ suivant la dilution; par contre les autres espèces semblent d'autant plus stables que le milieu est plus acide.

Les espèces riches en Mo formées au-dessus de pH2 se dégradent par acidification comme l'ont montré la spectrophotométrie et l'effet de dilution (fig.8 et 9). D'autre part le 6 molybdo 2 arséniate dont l'acidification a été suivie par spectrophotométrie commence à se décomposer vers pH 1 et les zones de stabilité des deux isomères (dimère et tétramère) ne se recouvrent que partiellement en solution concentrée.

Il n'existe donc pas de composés molybdoarséniques stables dans un domaine étendu de pH.

* Certains auteurs ont signalé que l'acide 18 molybdo 2 arsénique une fois formé, restait stable en dehors de sa zone de formation. Or nous n'avons jamais observé un tel phénomène, et dans toutes les solutions étudiées l'équilibre a été atteint quelle que soit la solution initiale (acide arsénique + molybdate ou composé solide dissous), au bout de 1 ou 2 semaines maximum.

CHAPITRE II

ACIDE 3 MOLYBDOARSENIQUE TETRAMERE

1 - Généralités.

Les solutions de l'acide 3 molybdoarsénique tétramère ont été étudiées par Rosenhein (4) et plus récemment par D. Burnel, L. Malaprade et coll. (26) qui l'ont réduit par voie chimique. Ces auteurs le considéraient comme un monomère et pour Rosenheim il était stable dans une zone de pH étendue. Or nous avons montré que sa limite supérieure de stabilité thermodynamique se situait aux alentours de pH 0, aussi nous avons repris cette étude, notamment pour déterminer le nombre d'acidités, en travaillant à des températures voisines de 0°C et en vérifiant que les solutions étudiées correspondaient bien à l'acide lui-même et non pas à ses produits de décomposition.

L'acide a été préparé suivant la méthode de Debray (3) en dissolvant de l'anhydride molybdique dans une solution concentrée et chaude d'acide arsénique. Comme l'a montré l'étude des solutions, un léger excès d'acide arsénique (Mo/As ≃ 2) favorise la formation de l'acide 3 molybdoarsénique tétramère, tandis qu'un excès plus important favorise une espèce plus riche en arsenic. L'acide cristallise par refroidissement de la solution concentrée, mais comme il est relativement soluble il est préférable pour améliorer le rendement d'ajouter un acide fort, acide nitrique ou acide perchlorique à l'exclusion des acides chlorhydrique ou sulfurique qui donnent des complexes chloro ou sulfato molybdiques stables.

En présence d'ions sodium un sel acide, contenant 1 Na par arsenic, beaucoup moins soluble que l'acide se sépare facilement. Comme l'a signalé Rosenheim (4) les sels acides de potassium et d'ammonium sont très peu solubles.

2. Polarographie.

La polarographie sur électrode à goutte de mercure a été effectuée dans des solutions tamponnées à 0°C, pour éviter la décomposition.

Pour des concentrations inférieures à 5.10^{-5} mole/l la hauteur des vagues est proportionnelle à la concentration. A pH ≃ 0 (acide paratoluène sulfonique 1 M)(fig.19a) le polarogramme présente 5 vagues; les 3 premières étant proches les unes des autres et peu escarpées, il n'est pas possible de mesurer avec précision la hauteur de chacune. Elles correspondent au total à 12 e^- par mole (par comparaison avec les vagues des acides 12 tungstosilicique et 18 molybdo 2 arsénique réduit, dans le même milieu). La quatrième vague correspond sensiblement à 4 e^- et la cinquième à 20 e^-. A ce stade tout le molybdène est donc à l'état trivalent. Quand le pH augmente certaines vagues sont modifiées tandis que l'ensemble du polarogramme se déplace vers les potentiels négatifs. Ainsi à partir de pH 2 les 3 premières vagues se fondent en deux et la quatrième se rapproche de la cinquième, tandis que sa hauteur diminue. A pH 4,8 (fig.19b) il ne reste que 3 vagues correspondant à 12 e^- pour la somme des 2 premières et 24 e^- pour la troisième. A pH plus élevé les 2 premières vagues se rapprochent mais il n'y a plus de modification des hauteurs. Comme beaucoup d'hétéropolyanions l'acide 3 molybdo arsénique tétramère catalyse la décharge des ions H^+, et cet effet est d'autant plus important que le pH

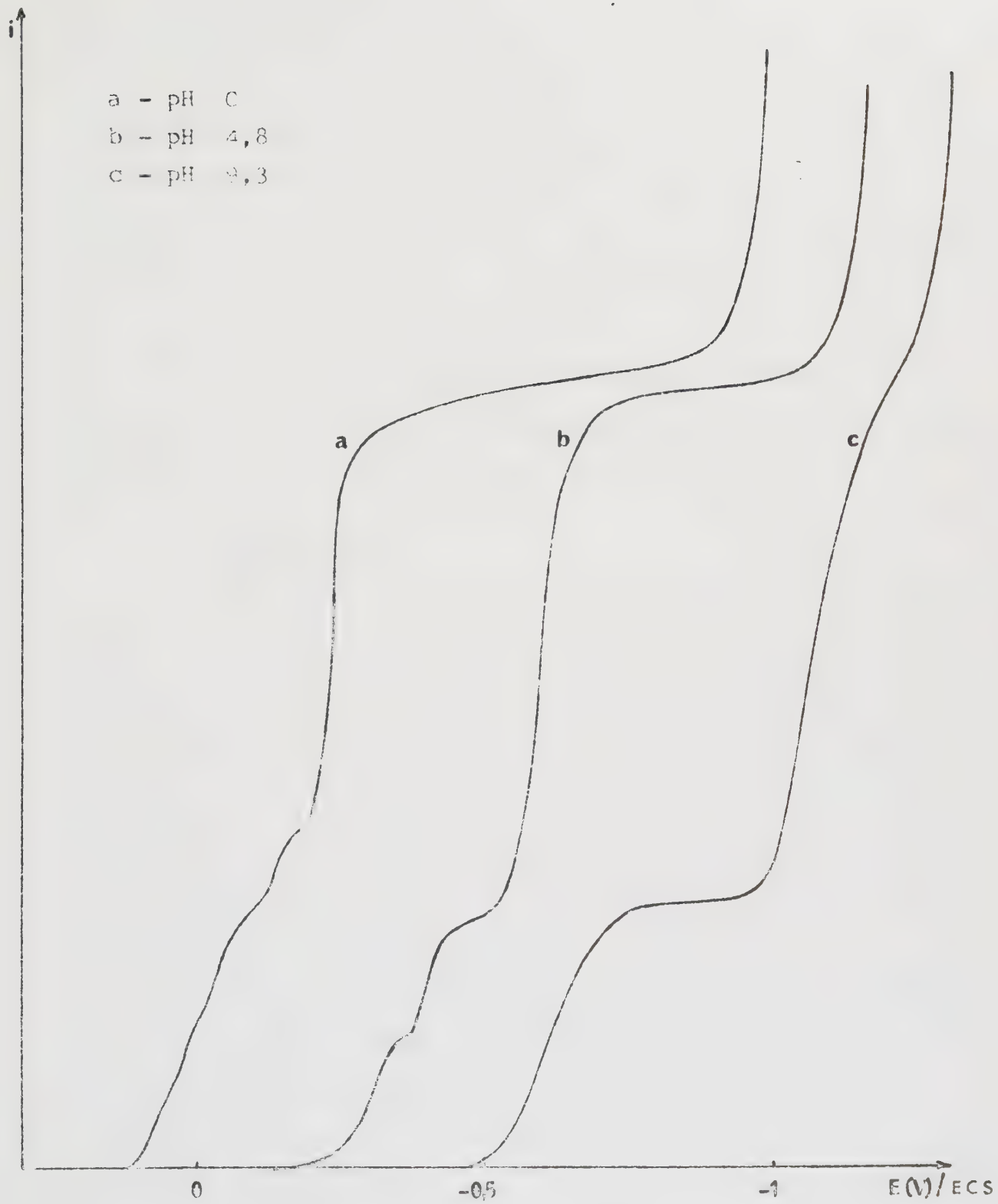


Fig. 19

est plus élevé.

Nous avons noté qu'en milieu acide (pH < 5) pour les 4 ou 3 premières vagues l'intensité du courant n'est plus proportionnelle à la concentration au delà de 5.10^{-5} M et tend vers une limite, tandis que l'intensité totale reste proportionnelle à la concentration. Ce fait ne peut s'expliquer par un simple phénomène d'adsorption; en effet en faisant varier la hauteur h de la colonne de mercure il apparaît que i est proportionnelle à $\sqrt{h}$ pour toutes les vagues, ce qui est caractéristique des vagues de diffusion (32).

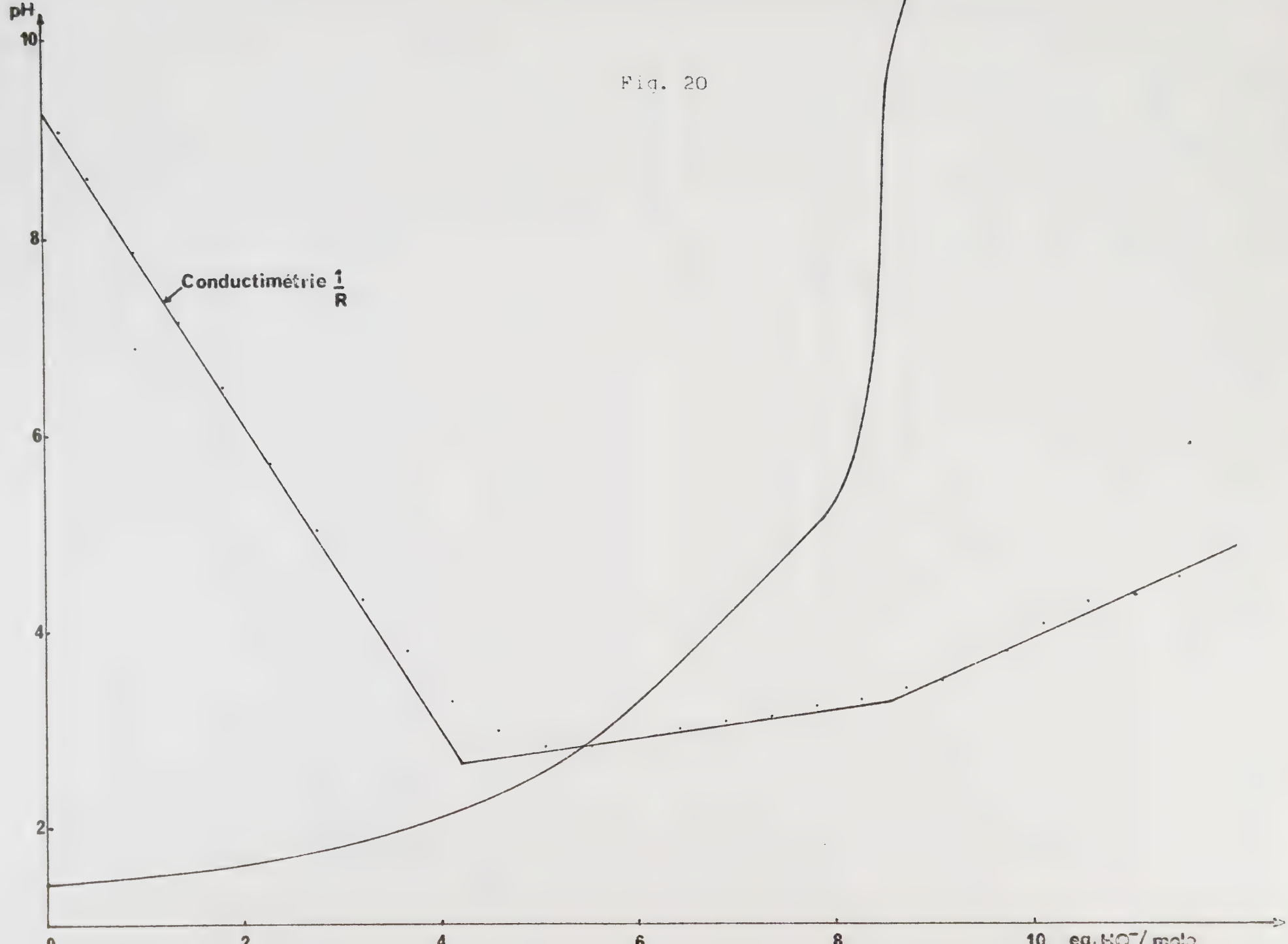
En tous cas cette anomalie a totalement disparu à pH 9 (fig.19c) et la mesure de la hauteur du palier permet alors de déterminer la concentration d'une solution inconnue.

3 - Protométrie.

La détermination du nombre et de la force des acidités de l'acide 3 molybdoarsénique tétramère a été faite par Rosenheim (4), à l'aide d'indicateurs colorés et de mesures de conductivité, et par D. Burnel, L. Malaprade et coll. (26) par potentiométrie. Ces auteurs ont trouvé trois acidités par As dont 2 fortes (à l'hélianthine) et une faible (à la phtaléine) mais ils ont opéré à la température ambiante soit dans des conditions où l'acide se décompose relativement rapidement (II-4).

Pour éviter la décomposition, les titrages de l'acide par les bases ont été effectués très rapidement (quelques minutes) en maintenant la température de la solution au-dessous de 3°C. L'addition de LiOH M à une solution $8,35.10^{-3}$ M d'acide tétramère en milieu LiCl 1 M a été suivie par potentiométrie (fig.20); 8 acidités dont 4 fortes sont mises en évidence. Les pK (à $\pm$ 0,15 près) des acides faibles sont respectivement 1,9 , 2,9 , 3,9 et 5.

Fig. 20



Au dessus de pH 8 le pH devient très instable ce qui correspond à une augmentation de la vitesse de décomposition et au fait que la solution ne joue plus le rôle de tampon.

Si les mesures sont effectuées en attendant que l'équilibre s'établisse la courbe obtenue est celle du dimère (Chap.I fig.3). Le saut (pH 7 à 10) observé pour x = 32 (x nombre d'éq. H_3O^+ par mole de tétramère) correspond à la décomposition en ions MoO_4^{--} et $HAsO_4^{--}$. Si les mesures sont effectuées sur des solutions de tétramère partiellement décomposées le saut de pH aura lieu pour $8 < x < 32$, la valeur de x obtenue permettant de déterminer la proportion décomposée (2% dans l'expérience de la fig.20). C'est ce qui explique que Rosenheim et Burnel aient pu trouver trois acidités par arsenic (x = 12) ; en effet si les mesures sont faites dans les mêmes conditions de température et de temps les résultats sont reproductibles.

Pour vérifier l'absence de cette "3ème acidité" les sels de sodium et de potassium de l'acide tétramère ont été précipités à pH 10 (tampon carbonate). Dans les sels ainsi obtenus le rapport alcalin/As est égal à 2 alors qu'il est de 3 pour les sels du dimère obtenus à pH 5.

Le titrage conductimétrique confirme ce résultat et notamment la présence de seulement 4 acidités fortes; les acidités faibles sont trop proches les unes des autres pour qu'il soit possible de les distinguer par cette méthode.

4 - Cinétique de la décomposition.

a) Conditions et méthodes d'étude.

L'étude cinétique a été faite à 20°C en milieu tamponné de pH 0 à pH 11. A pH > 8 la décomposition est suivie directement

dans la cellule à polarographie par la mesure de la hauteur h du palier de la première vague qui est proportionnelle à la concentration (II-2). En dessous de pH 8 , où les produits de décomposition sont électroréductibles, des solutions tamponnées ($c \simeq 2{,}5.10^{-3}$ Mo/l) sont préparées et des prises d'essai sont polarographiées à pH 9,2 à 0°C (tampon carbonate). Dans tous les cas la force ionique est maintenue constante et égale à 1.

Une étude préliminaire montre que la décomposition est catalysée par les bases et que la vitesse peut être influencée par la nature et la concentration des tampons utilisés; aussi leur influence a-t-elle été étudiée systématiquement. Il apparaît que la vitesse de décomposition n'est pas modifiée par la présence de ClO_4^-, Cl^- $ClCH_2CO_2^-$ et $CH_3CO_2^-$, par contre elle est accrue en présence de SO_4^{--}, HSO_4^-, CO_3^{--}, HCO_3^-, du tris-(hydroxyméthyl) aminométhane et de $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{--}$ et AsO_4^{---}. Ainsi à pH 1,56 la décomposition a été trouvée de premier ordre par rapport à l'acide tétramère (A); en ajoutant de l'arséniate (à force ionique constante) la constante de vitesse k croît proportionnellement à la concentration de As (fig.21) ce qui correspond à une réaction du 1er ordre par rapport à As. Des résultats analogues sont obtenus avec les autres bases et les mesures faites au tampon carbonate et tris-(hydroxyméthyl) aminométhane ont été extrapolées à concentration nulle.

b) Résultats.

Pour pH <5 et pH > 8 la décomposition est du premier ordre par rapport à (A), c'est-à-dire que log h = f (t) est une droite. Pour 5 < pH < 8 la réaction n'est plus du 1er ordre; elle démarre très lentement puis s'accélère.

La figure 23 où sont portées les valeurs de k_{app} en fonction

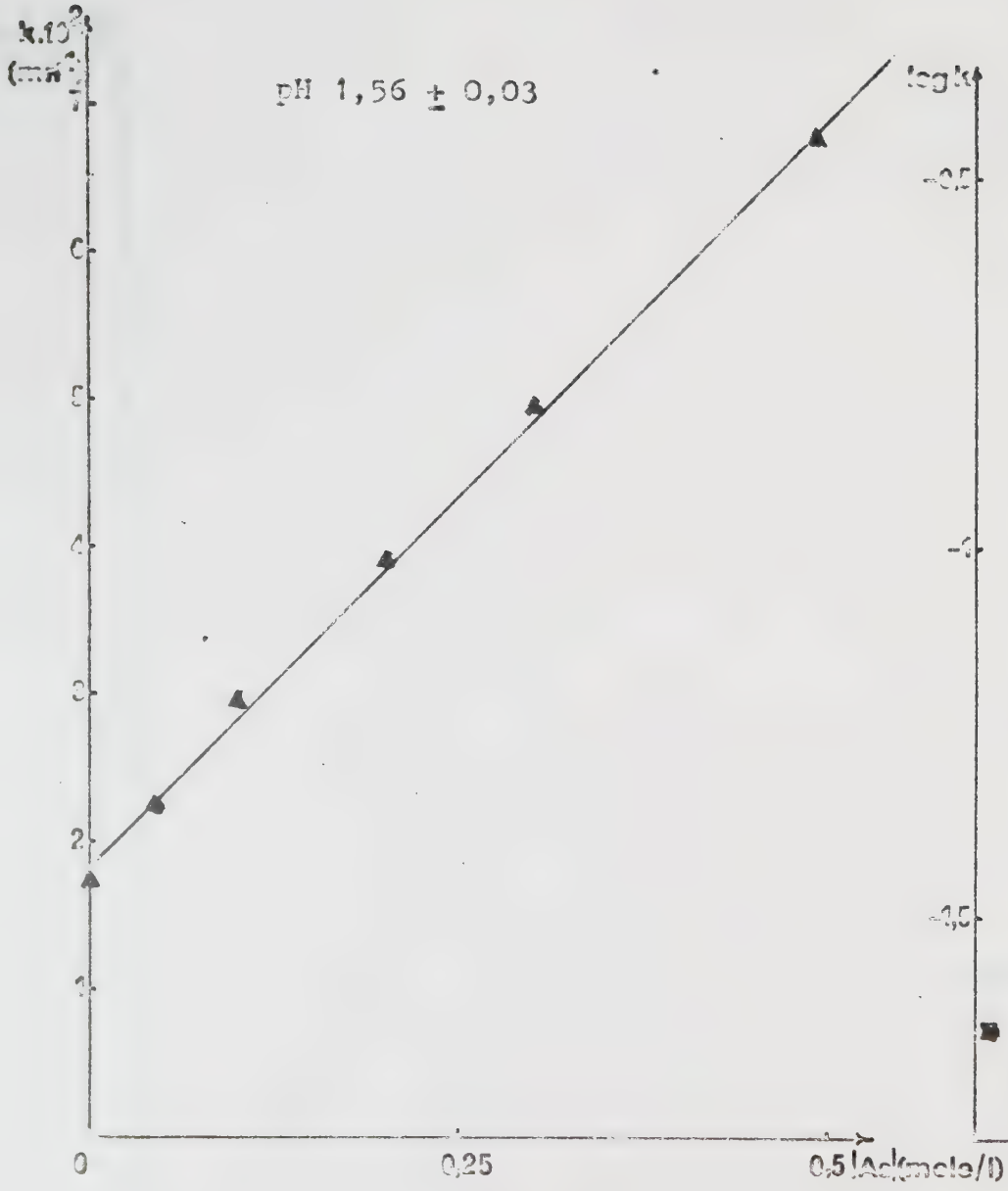


Fig. 21

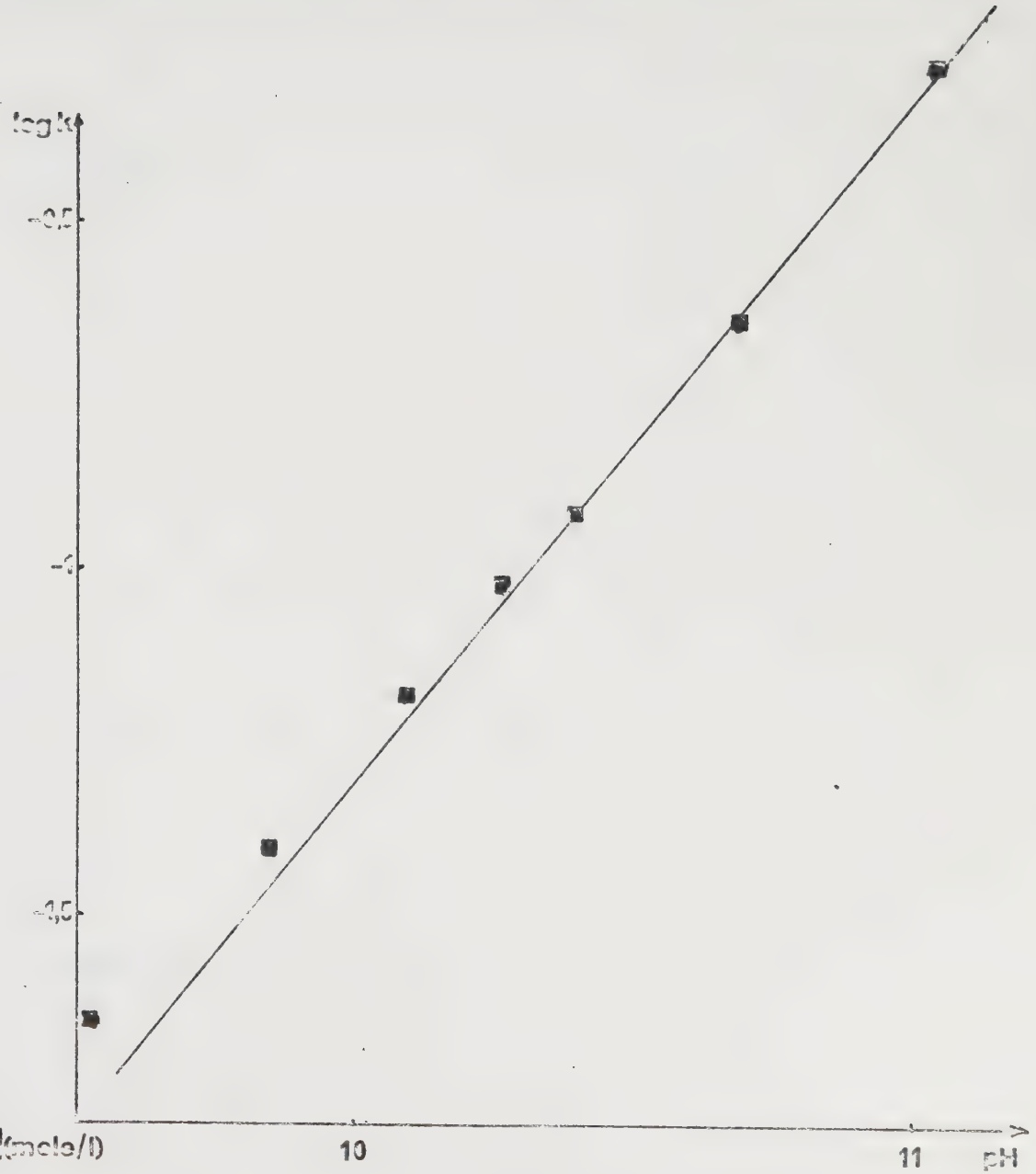
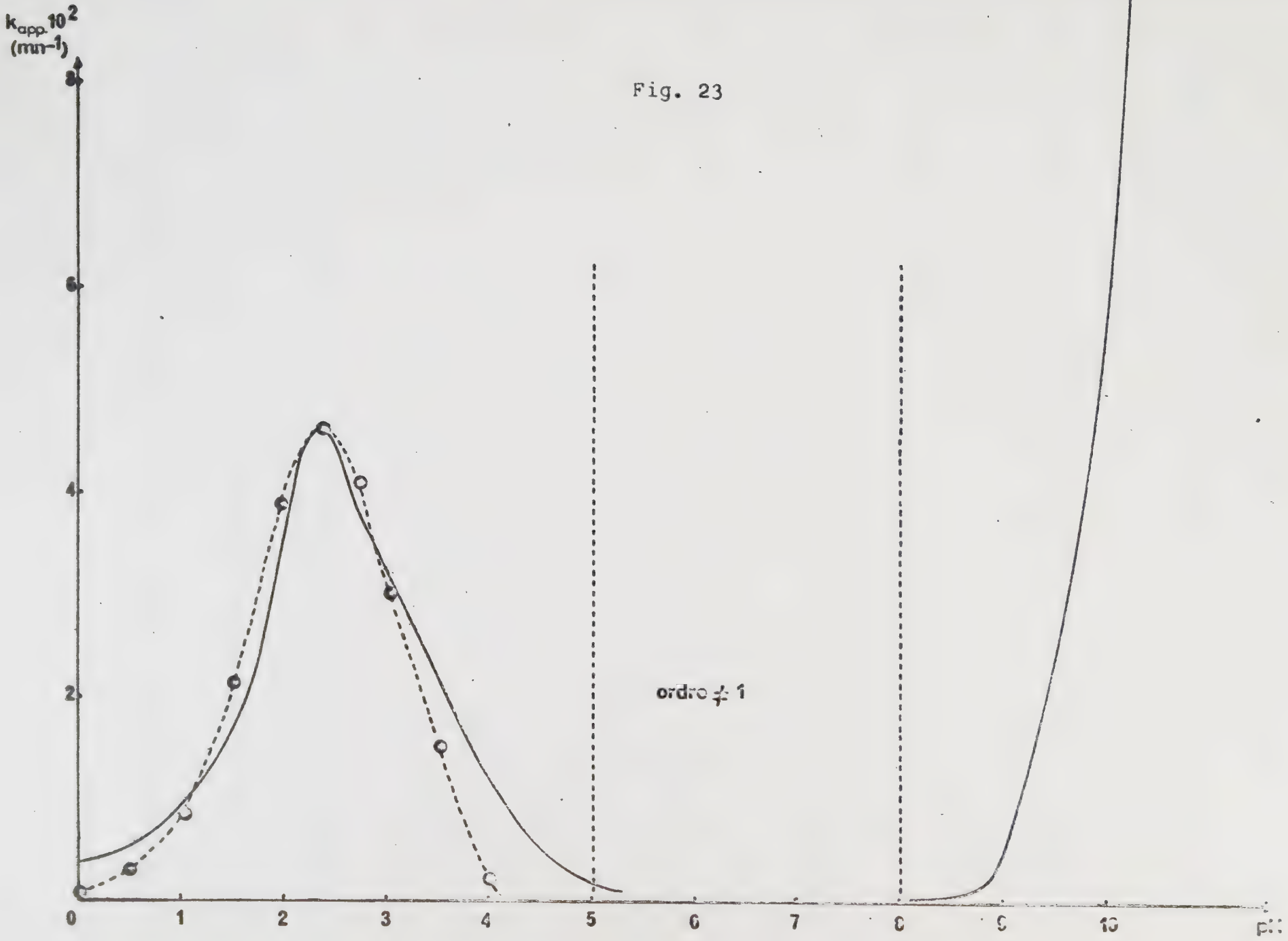


Fig. 22

Fig. 23



du pH montre que k_{app} passe par un maximum à pH 2,4 puis par un minimum entre pH 5 et pH 8 et croît rapidement au delà de pH 9.

Si la réaction admet un ordre x par rapport à HO^-

$$k_{app} = k\,|HO^-|^x = k\,\frac{K_e^x}{|H_3O^+|^x} \quad (K_e \text{ produit ionique de l'eau})$$

ou $\log k_{app} = \log k + x \log K_e + x\,pH$

Pour pH > 9 la fonction $\log k_{app} = f\,(pH)$(fig.22) est linéaire et x = 1 ce qui indique que la réaction est du premier ordre par rapport à HO^-.

c) Interprétation.

P. Souchay a montré que la dégradation d'un grand nombre d'iso et d'hétéro polytungstates était du premier ordre par rapport au polyanion et aussi par rapport à HO^-. Plus récemment P. Lagrange et J.P. Schwing (33) ont trouvé un résultat analogue pour la décomposition du paramolybdate et nous avons observé le même phénomène lors de la dégradation de l'acide 18 molybdo 2 arsénique (Ch.III-6). Il semble donc que le mécanisme de la décomposition des hétéro et iso polyanions soit le même dans tous les cas, et qu'il corresponde à une étape limitante qui serait l'attaque par un ion HO^- d'une mole de polyanion. Les résultats obtenus sont en accord avec cette interprétation au-dessus de pH 9 puisqu'alors $v = k_{HO^-}\,|A|\,|HO^-|$ ($k_{HO^-} = 5.10^3$ mn^{-1} mole^{-1} l^{+1}).

Pour expliquer la variation de k_{app} avec le pH en milieu acide, il est possible d'admettre que dans le cas d'un polyacide chaque espèce protonée a une vitesse propre de décomposition, ce qui conduit pour un acide tel que H_3A^{4-} à:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1\,|H_3A^{4-}| + k_2\,|H_2A^{5-}| + k_3\,|HA^{6-}| + k_4\,|A^{7-}| + k_{HO^-}\,|A^{7-}|\,|HO^-|$$

en posant $c = |H_4A^{4-}| + |H_3A^{5-}| + |H_2A^{6-}| + HA^{7-}| + |A^{8-}|$

Si $K_1 = \dfrac{|H_3A^{5-}||H_3O^+|}{|H_4A^{4-}|}$ $\qquad K_2 = \dfrac{|H_2A^{6-}||H_3O^+|}{|H_3A^{5-}|}$ etc...

la variation de $|H_4A^{4-}|$ avec $|H_3O^+|$ est de la forme

$$|H_4A^{4-}|\left(1 + \frac{K_1}{|H_3O^+|} + \frac{K_1K_2}{|H_3O^+|^2} + \frac{K_1K_2K_3}{|H_3O^+|^3} + \frac{K_1K_2K_3K_4}{|H_3O^+|^4}\right) = c$$

$$|H_4A^{4-}| = c\,\frac{|H_3O^+|^4}{|H_3O^+|^4 + K_1|H_3O^+|^3 + K_1K_2|H_3O^+|^2 + K_1K_2K_3|H_3O^+| + K_1K_2K_3K_4}$$

de même

$$|H_3A^{5-}| = c\,\frac{K_1|H_3O^+|^3}{|H_3O^{+4}| + K_1|H_3O^+|^3 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + K_1K_2K_3K_4}$$

etc ...

Quand $|H_3O^+|$ décroît, $|H_4A^{4-}|$ décroît, par contre $|H_3A^{5-}|$ passe par un maximum pour une valeur telle que:

$$-|H_3O^+|^4 + K_1K_2|H_3O^+|^3 + 2\,K_1K_2K_3|H_3O^+| + 3\,K_1K_2K_3K_4 = 0$$

ce qui permet de déterminer $|H_3O^+|$ en ce maximum.

Or ici $K_1 \ll |H_3O^+|$ et $K_3K_4 \ll |H_3O^+|^3$

d'où $|H_3O^+|^3 \simeq K_1K_2$ $\qquad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

de même $|H_2A^{6-}|$ est maximum pour $pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3)$

et $|HA^{7-}|$ pour $pH = \frac{1}{2}(pK_3 + pK_4)$

Sur la courbe $k_{app} = f(pH)$ (fig.23) le maximum est observé à pH 2,4 ce qui correspond sensiblement à $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. Il est donc logique d'admettre que dans cette zone de pH c'est l'espèce

H_3A^{5-} qui impose la vitesse de décomposition. En déterminant alors k_2 à pH 2,4 ($k_2 = 7{,}5.10^{-2}$ mn^{-1}), il est possible de calculer les valeurs de k_{app} à tout pH (courbe en traitillés fig.23). La courbe calculée est suffisamment proche de la courbe expérimentale pour admettre que les résultats sont en accord avec le mécanisme proposé et que la constante k_2 correspondant à la décomposition de H_3A^{6-} est beaucoup plus élevée que celles des autres espèces protonées. Cependant il est vraisemblable que k_1, k_3 et k_4 ne sont pas tout à fait négligeables devant k_2, ce qui expliquerait les différences observées entre les 2 courbes à pH < 1 et 3 < pH <5.

Nous avons observé d'autre part que toutes les espèces protonées ou non se dégradent sous l'influence de diverses bases et que la réaction est du premier ordre par rapport à ces bases. L'expression générale de la vitesse peut donc s'écrire:

$$v = k_o |H_xA^{8-x}| + k_B |H_xA^{8-x}||B| + k_{HO^-} |A^{8-}||HO^-|$$

où le premier terme correspond vraisemblablement à la base H_2O et où B peut être une base du tampon ou une base formée au cours de la décomposition comme $H_2AsO_4^-$ ou $HAsO_4^{--}$. Dans ce dernier cas, dans la zone de pH (< 8) où le troisième terme est négligeable, tant que $k_o > k_B$ le deuxième terme est négligeable mais si $k_B > k_o$ le deuxième terme peut devenir important et comme |B| varie, la décomposition n'a plus lieu suivant une réaction du premier ordre.

C'est ce qui explique les résultats obtenus entre pH 5 et pH 8. En opérant alors en présence d'un excès d'arséniate |B| est constant et on retrouve une réaction du premier ordre.

5 - Réduction électrolytique.

Alors que par réduction des solutions de 6 molybdo 2 arséniate

il se forme presque immédiatement le 12 molybdoarséniate IV_β facilement identifiable par son spectre et son polarogramme sur électrode de platine tournante (34) (Ch.IV-B) D. Burnel, L. Malaprade et coll. (26) ont noté que sous l'action de divers réducteurs chimiques (Fe^{II+}, Ti^{3+}, Zn amalgamé) les solutions d'acide 3 molybdoarsénique tétramère se coloraient en rose violacé, et ils ont isolé le sel de potassium d'un dérivé réduit. Cependant ces solutions roses sont elles-mêmes peu stables et évoluent en donnant plus ou moins rapidement suivant le pH le 12 molybdoarséniate IV_β.

L'étude de la réduction par électrolyse sur cathode de mercure permet d'éviter l'influence éventuelle des ions apportés par le réducteur et de choisir le potentiel imposé, mais par contre, l'opération étant plus longue, il est nécessaire d'opérer à 0°C et dans un domaine de pH où la dégradation de l'acide tétramère sera considérée comme négligeable (pH < 1 et 4,5 < pH < 9).

Un essai préliminaire montre que tant que le potentiel imposé ne dépasse pas celui de la première vague polarographique (fig.19) l'intensité du courant est pratiquement nulle et qu'il faut atteindre le palier de la deuxième vague (4e en milieu acide) pour voir apparaître une coloration rose ou violette.(Au niveau du mercure la solution se colore d'abord en brun). Simultanément le polarogramme se modifie: la hauteur des premières vagues diminue sans modification tandis qu'il apparaît sur mercure de nouvelles vagues toujours très proches de la dernière et sur électrode de platine tournante deux vagues anodiques mal définies (vers + 0,2 V et + 0,5 V). La réduction peut donc être suivie par spectrophotométrie dans le visible et polarographie, en même temps que son avancement

(nombre n d'électrons introduits par mole d'acide 3 molybdoarsénique tétramère) est mesuré par coulométrie et vérifié par titrage au permanganate.

A pH 4,5 (tampon acétate - potentiel imposé:- 0,6 V) l'absorbance à 520 nm, la hauteur du polarogramme à - 0,8 V (pH 9,2) et le potentiel redox de la solution varient comme indiqué figure 24. Le seul changement caractéristique correspond à n = 8 au delà la solution devient brune et il apparaît toujours simultanément des traces d'un oxyde de molybdène. La modification du polarogramme montre que le phénomène est irréversible. A partir de la solution correspondant à n = 8 il n'a pas été possible d'isoler de solide pur.

A pH 0,3 les résultats sont similaires mais il se forme simultanément des traces de 12 molybdoarséniate IV_β tant que $n < 4$.

A pH 7,5 ($NaHCO_3$ 0,5 M - potentiel imposé:- 0,8 V) la solution est plus violette qu'à pH inférieur et l'absorptivité (rapportée à Mo (V))est supérieure; dès que $n > 0,5$ un sel de sodium rose précipite. La hauteur du polarogramme à - 0,8 V (pH 9) diminue beaucoup plus vite que précédemment (fig.24) l'extrapolation correspond à n = 2). Ouand $n \simeq 3$ le précipité est filtré, lavé et séché, la solution même saturée en Na^+ ou K^+ reste colorée en violet (max 550 nm) acidifiée elle se décolore avant de former le 12 molybdoarséniate IV_β.

Sur le solide le molybdène et l'arsenic ont été dosés comme précédemment après réoxydation et Mo (V) a été dosé par le permanganate:

$$\frac{Mo_{total}}{Mo\,(V)} = 2,95 \quad \text{et} \quad \frac{Mo_{total}}{As} = 3$$

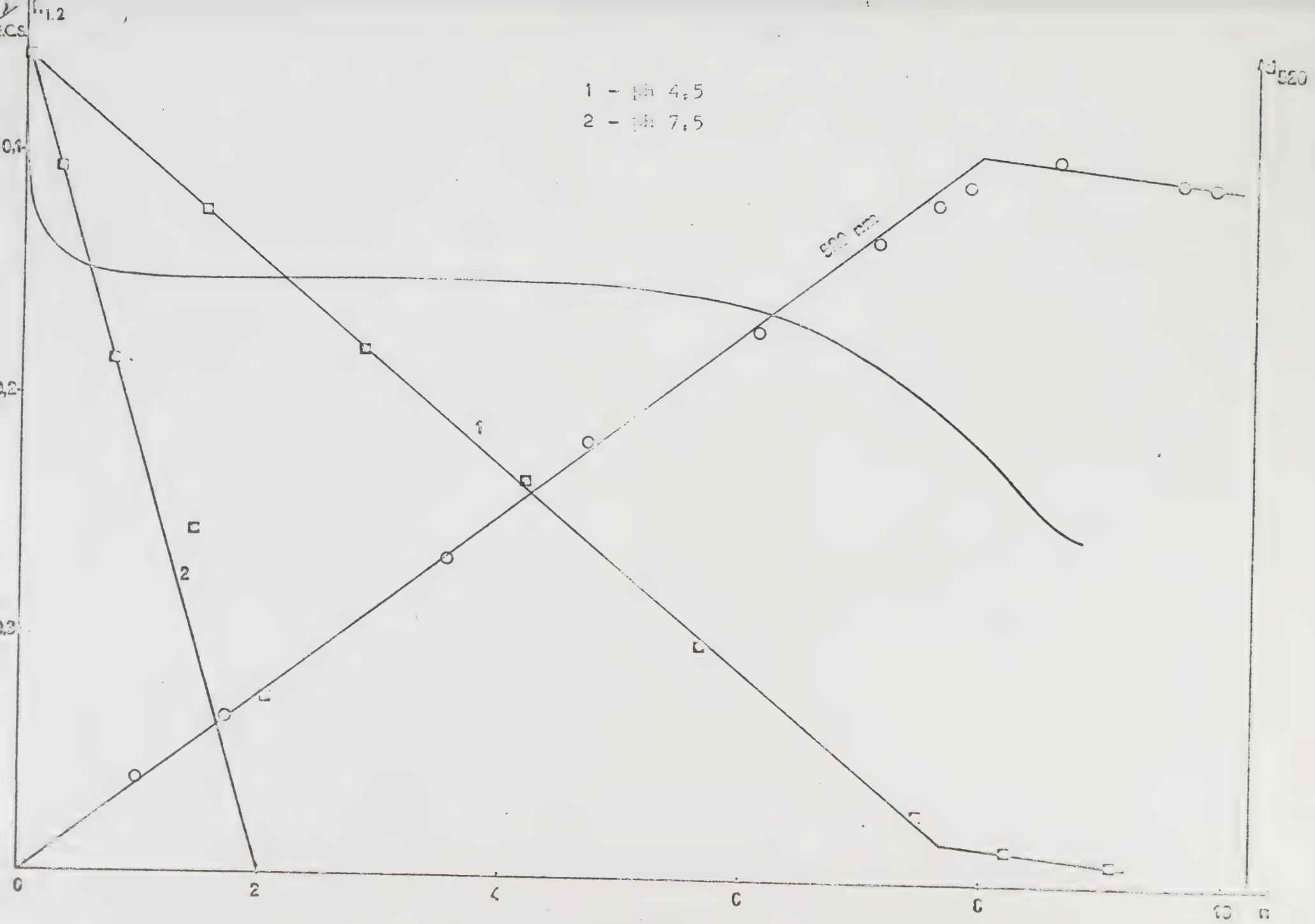


Fig. 24

Ce composé dissous dans l'eau ou un sel de lithium donne des solutions roses peu stables présentant la même bande d'absorption (mais plus intense) à 530 nm que la solution obtenue par électrolyse à pH 4,5. Quand ces solutions sont réduites à pH 4,5 , elles restent roses tant que le nombre d'électrons introduits est inférieur à 4 (ou 1 e^- par As) puis brunissent avec apparition de traces d'oxyde de molybdène. Ainsi, quel que soit le chemin, précipitation du solide (n = 4) et réduction de sa solution à pH ≃ 4,5, ou réduction directe du tétramère, les solutions correspondant à n = 8 sont identiques.

En résumé étant donné l'instabilité des solutions réduites et l'absence de méthode de caractérisation, cette étude ne permet que de tirer des conclusions partielles. Elle confirme l'existence d'un composé défini dans lequel le molybdène [illegible] est à l'état pentavalent mais elle montre qu'il existe vraisemblablement au moins deux autres dérivés réduits, l'un moins réduit plus violet, et l'autre correspondant à n = 8. Le passage des uns aux autres s'effectue toujours de manière irréversible.

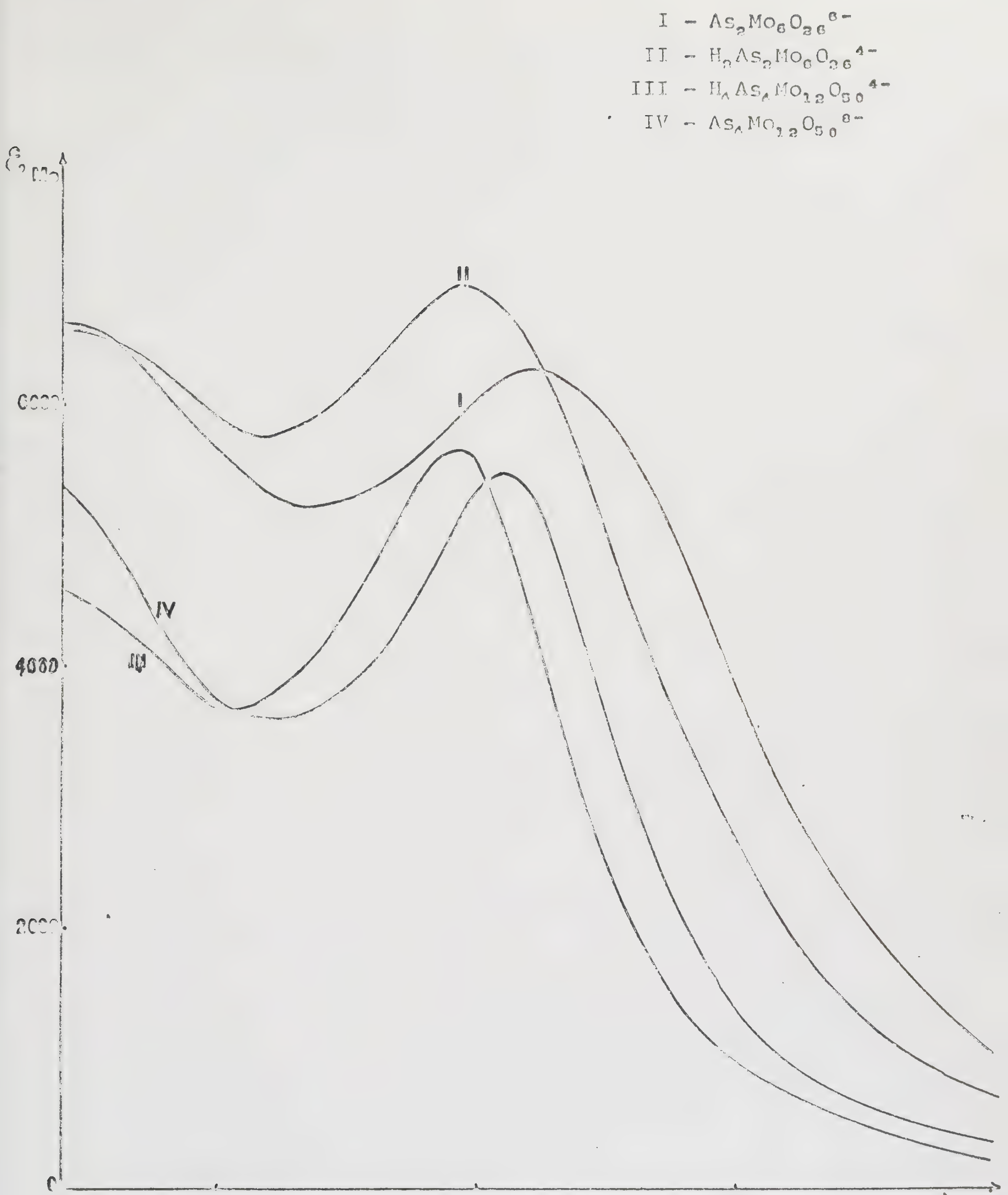
6 - Conclusion.

L'acide 3 molybdoarsénique tétramère possède un ensemble de propriétés qui le distingue nettement de tous les hétéropolymolybdates et tungstates connus, et en particulier de son isomère dont il diffère notamment par, outre la condensation:

- le spectre (fig.25)
- le nombre d'acidités (par As) et la zone de stabilité, la réaction de condensation en milieu acide pouvant s'écrire:

$2\ H_2As_2Mo_6O_{26}^{4-} + 4\ H_3O^+ \longrightarrow H_4As_4Mo_{12}O_{50}^{4-} + 6\ H_2O$

- la réduction qui permet de mettre en évidence des dérivés



I - $As_2Mo_6O_{26}^{6-}$
II - $H_2As_2Mo_6O_{26}^{4-}$
III - $H_4As_4Mo_{12}O_{50}^{4-}$
IV - $As_4Mo_{12}O_{50}^{8-}$
ε, Mo
6000
4000
2000
0
225
250
275
λ (nm)
I
II
III
IV

Fig. 25

rose violacé caractéristiques avant la dégradation

- la cinétique de dégradation qui a lieu avec des constantes de vitesse différentes suivant les espèces ionisées.

CHAPITRE III

ACIDE 18 MOLYBDO 2 ARSENIQUE

1 - Préparation de l'acide.

L'acide 18 molybdo 2 arsénique a été préparé par Rosenheim et Traube (4) par acidification du mélange acide arsénique, molybdate de baryum. Le filtrat concentré, sur acide sulfurique, sous vide laisse déposer des cristaux rouge orangé d'acide. Cependant plus récemment Tsigdinos (35) a signalé que cette méthode conduisait à la précipitation d'acide molybdique; d'autre part une étude détaillée des solutions molybdoarséniques (I-C.2) montre que même en solution concentrée l'acide 18 molybdo 2 arsénique donne lieu lentement à des équilibres avec ses produits de décomposition. C'est pourquoi nous avons précipité cet acide par l'acide perchlorique concentré, de préférence aux acides sulfurique et surtout chlorhydrique qui favorisent la décomposition par formation de complexes avec Mo (VI).

Mode opératoire: 145 g de Na_2MoO_4, $2H_2O$ (0,6 mole)et 9,5 g ($6,7.10^{-2}$ mole) d'acide arsénique sont dissous dans 300 ml d'eau et l'on ajoute peu à peu en agitant 120 ml d'acide perchlorique concentré (d = 1,67). Ouand la température de la solution est redescendue à 30°C on ajoute à nouveau 300 ml d'acide perchlorique concentré. La solution rouge laisse déposer en refroidissant des cristaux rouge orangé qui sont alors filtrés, essorés, lavés avec très peu d'eau glacée et séchés sur acide sulfurique sous vide (rendement: 55%).

Il faut filtrer assez rapidement pour éviter la formation d'aiguilles incolores d'acide 3 molybdoarsénique tétramère qui a lieu au bout de 6 à 12 heures.

L'analyse du molybdène et de l'arsenic donne un rapport Mo/As égal à 9 et une masse molaire de 3200 ce qui correspond à $H_6As_2Mo_{18}O_{62}$, 18 H_2O.

Si l'hydratation est supérieure, l'acide solide commence à se dégrader au bout de quelques semaines.

2 - Polarographie.

L'acide 18 molybdo 2 arsénique étant très oxydant ne peut être polarographié à l'électrode à goutte de mercure (18)(36); on a opéré sur électrode de platine tournante. En milieu acide le polarogramme présente 4 vagues de réduction (fig.26) dont les 3 premières ont des hauteurs égales et la quatrième, par ailleurs très proche de la décharge des ions H^+ a une hauteur double de chacune des précédentes. La comparaison avec le polarogramme d'un composé voisin connu comme l'acide 12 molybdosilicique montre que les stades de réduction polarographiques correspondent respectivement à 2, 2, 2 et 4 e^- (électrons). Ces vagues se déplacent vers les potentiels plus négatifs lorsque le pH augmente.

3 - Réduction en milieu acide.

a) Mise en évidence des dérivés réduits II , IV et VI.

La réduction électrolytique de solution d'acide 18 molybdo 2 arsénique 2.10^{-3} à 2.10^{-2} M a été effectuée sur catode de platine à potentiel contrôlé, et sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation. La température est maintenue à 0°C pour éviter la dégradation de l'acide non réduit et la transformation des acides réduits. Le pH maintenu constant par des tampons sulfurique ou

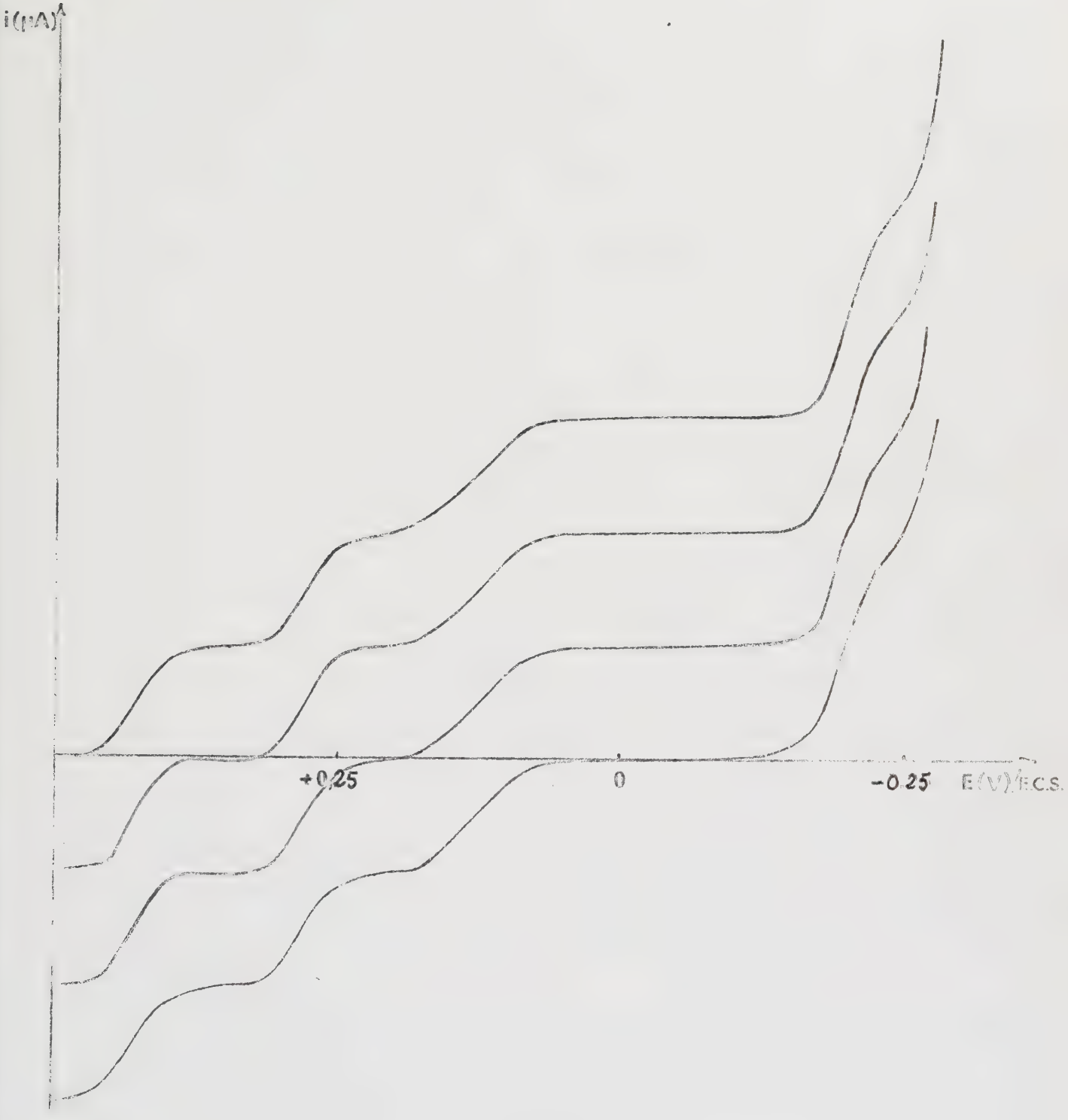


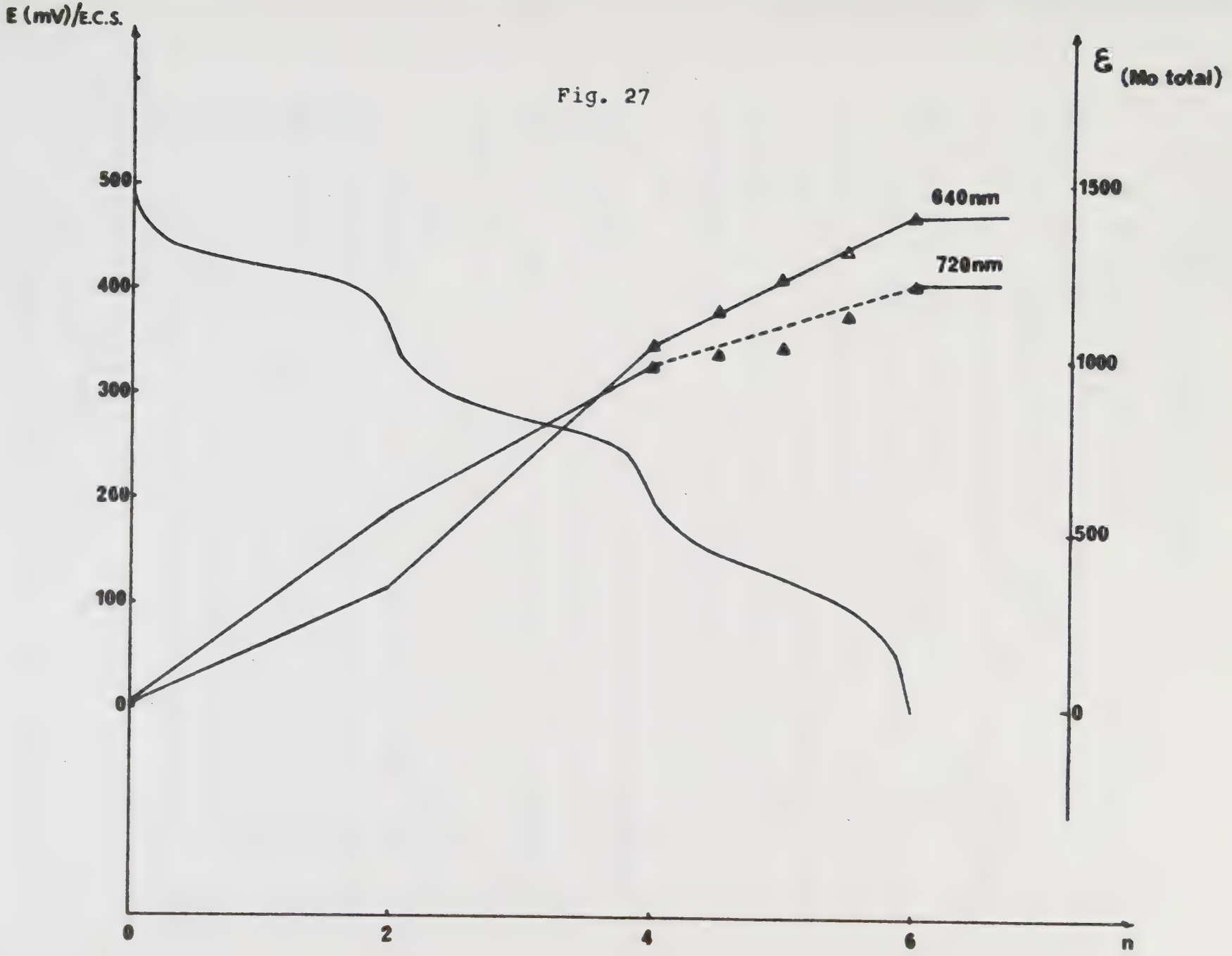
Fig. 26

chloracétique doit être inférieur à 3, car au-dessus la dégradation de l'acide n'est plus négligeable pendant le temps de l'électrolyse.

L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie et par polarographie. Sur la figure 27 où sont portés les potentiels redox et l'absorptivité à 640 et 720 nm (à pH = 1,8) en fonction du nombre n d'électrons captés par mole d'hétéropolyacide, apparaissent trois sauts de potentiel pour n = 2 , n = 4 et n = 6, correspondant à des composés que nous désignerons respectivement par II , IV et VI. Les polarogrammes effectués au cours de la réduction (fig.26) montrent que la première vague (n = 2) puis la deuxième et la troisième passent successivement et sans changement dans la partie anodique. Il s'agit donc d'un phénomène réversible et la mesure de l'indice de potentiel permet de déterminer le nombre d'électrons mis en jeu. Pour la première vague ($E_{3/4} - E_{1/4} = 28$ mV) et pour la deuxième ($E_{3/4} - E_{1/4} = 32$ mV) le processus de réduction par étapes de 2 e^- est confirmé. Par contre pour la troisième vague l'indice de potentiel est égal à 50 mV, alors qu'il ne peut s'agir d'une étape à 1 e^-. De même les mesures spectrophotométriques (fig.27) montrent que la variation de l'absorptivité est linéaire pour $0 \leqslant n \leqslant 2$ et $2 \leqslant n \leqslant 4$ mais ne l'est plus pour $4 \leqslant n \leqslant 6$. Ces phénomènes qui peuvent s'expliquer par la présence d'un dérivé intermédiaire entre IV et VI seront étudiés ultérieurement (III-3.c).

Si l'électrolyse est poursuivie dans ces conditions le composé X ne peut être obtenu, le potentiel reste sensiblement constant et il y a destruction de l'hétéropolyacide, la hauteur du polarogramme diminuant. D'ailleurs pour obtenir quantitativement VI il faut déjà que le pH soit supérieur à 0,5.

Fig. 27


E (mV)/E.C.S.
ε (Mo total)
640nm
720nm
500
400
300
200
100
0
1500
1000
500
0
0
2
4
6
n

b) Isomérie.

α. Mise en évidence d'isomères.

Si les polarogrammes de II , IV et VI ne sont pas effectués sur des solutions fraîchement préparées, mais sur des solutions maintenues plusieurs heures à la température ambiante, les potentiels de demi vague se déplacent vers des valeurs plus positives. Dans le même temps les spectres se modifient (fig.28).

Quand l'équilibre est atteint les potentiels de demi vague observés sur les polarogrammes du IV et du VI se sont alors déplacés d'environ 65 mV, le nombre et la hauteur des vagues restant inchangés. Le polarogramme de II est alors intermédiaire entre le polarogramme initial et le polarogramme de IV et VI évolués.

Les solutions de IV évolué peuvent être réduites en VI de façon réversible et sans modification ultérieure. Par contre l'oxydation de IV ou de VI évolués conduit à des solutions de II, qui à la longue se modifient et présentent un polarogramme et un spectre intermédiaire comme précédemment. L'oxydation totale en milieu aqueux conduit immédiatement à la forme non réduite initiale.

Cependant des milieux connus comme stabilisants de l'acide molybdosilicique β (36) tels que éthanol à 95% ou eau-dioxanne à 50% permettent de mettre en évidence la forme non réduite "évoluée" (fig.29). Son sel de potassium a été obtenu en oxydant par le brome une solution de IV évolué en milieu eau-dioxanne et en saturant de chlorure de potassium. Ce sel dissous dans l'eau donne immédiatement la forme stable et l'analyse montre que le rapport Mo/As y est toujours égal à 9.

Nous pouvons donc conclure qu'il s'agit de 2 isomères qui

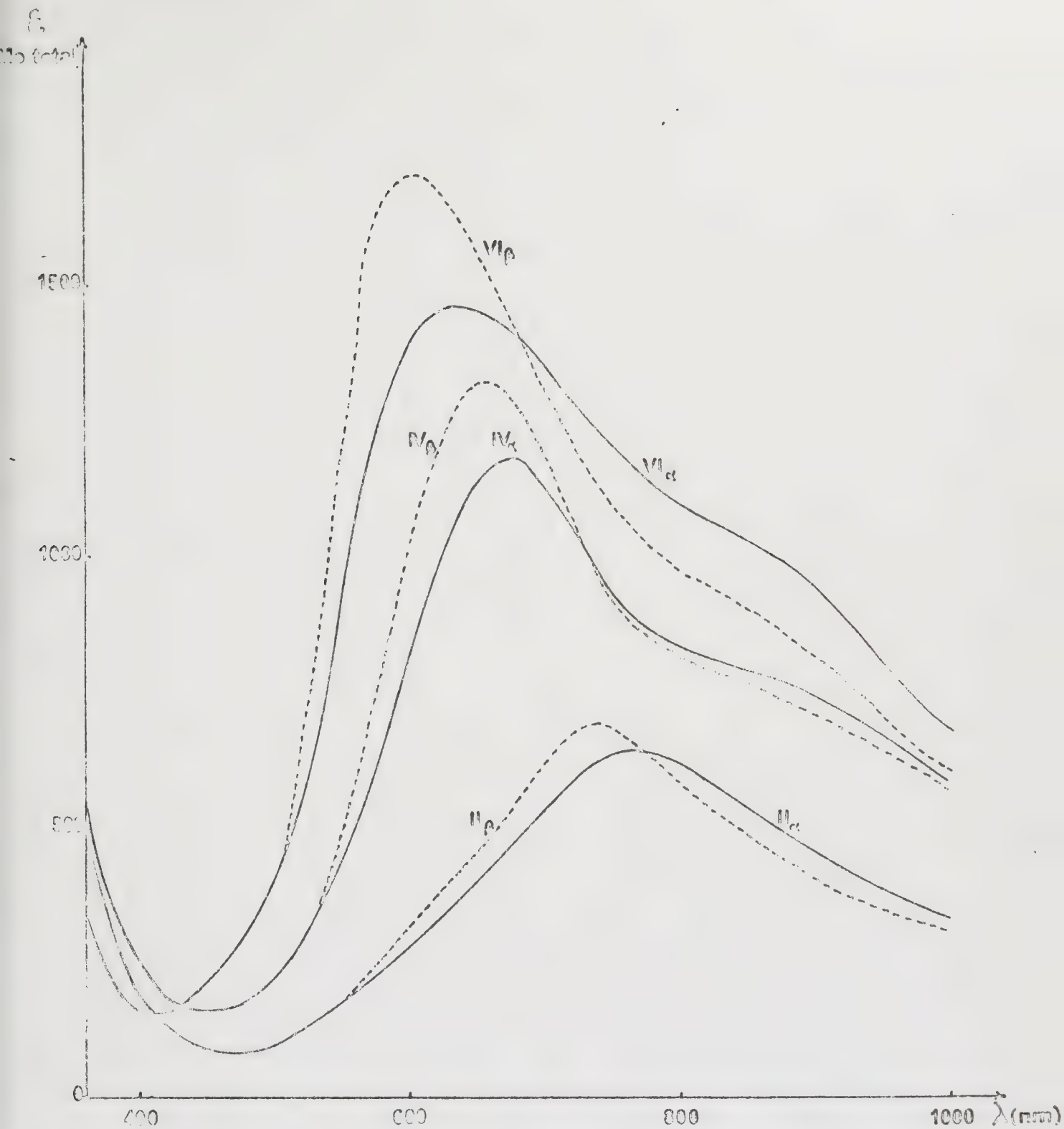


Fig. 22

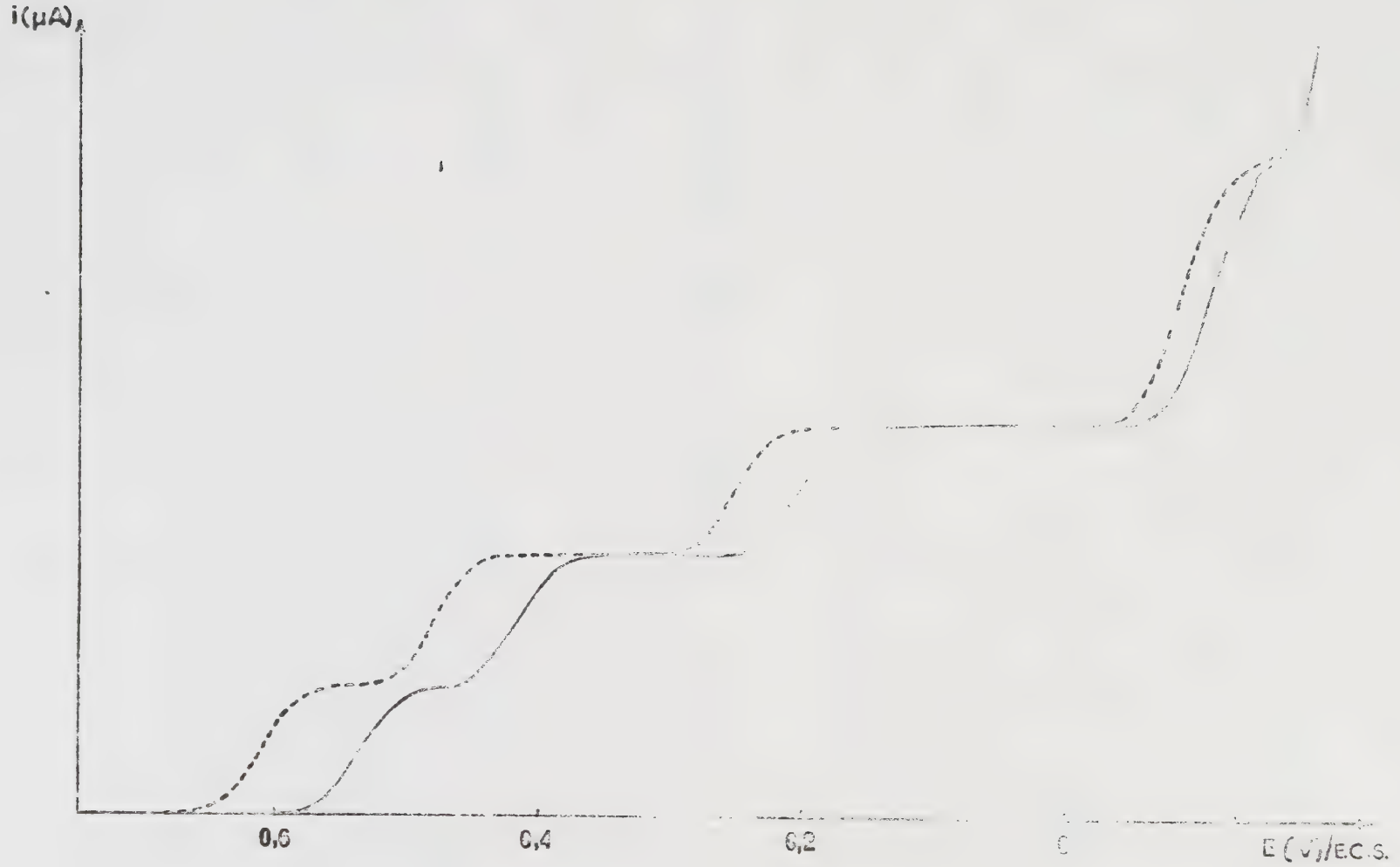


Fig. 2

seront désignés par α et β. Par analogie avec la série 12 (36) l'isomère β est celui dont les potentiels de demi vague sont les plus positifs, et dont l'absorptivité est légèrement plus grande dans le visible (jaune plus orangé).

Bien que parfaitement distincts, les polarogrammes et les spectres des isomères ne sont pas suffisamment différents pour permettre de suivre quantitativement l'isomérisation.

Cependant on peut noter que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ des dérivés réduits, accélérée par l'élévation de la température, est ralentie par l'élévation du pH et d'autant plus que l'espèce est plus réduite. Vers pH 0,5 à 25°C l'état final est atteint en 48 heures pour II, environ 24 heures pour IV et en quelques heures pour VI; au-dessus de pH 4,5 la transformation $VI_\alpha \longrightarrow VI_\beta$ n'est même plus observée.

β. Equilibres entre les isomères.

Quand les solutions de II ont atteint leur état d'équilibre la proportion de II_β varie d'environ 80% à pH 0 à environ 65% à pH 4.

Bien que l'équilibre soit observé uniquement sur les solutions de II il est logique d'admettre qu'aux autres stades de réduction il y a également équilibre entre les isomères. Les constantes K_o , K_{IV} , K_{VI} peuvent être déterminées en fonction de $K_{II} = II_\beta / II_\alpha$.

En effet, la réduction étant réversible, considérons à un pH donné les équilibres suivants:

$$\begin{array}{ccc} O_\alpha + 2\,H^+ + 2\,e^- & \overset{1}{\rightleftharpoons} & II_\alpha \\ 3 \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow 4 \\ O_\beta + 2\,H^+ + 2\,e^- & \overset{2}{\rightleftharpoons} & II_\beta \end{array}$$

$\Delta G_1^\circ = -2 F E^\circ_{\alpha\ app}$ $\qquad$ $\Delta G_3^\circ = -RT \ln K_o$

$\Delta G_2^\circ = -2 F E^\circ_{\beta\ app}$ $\qquad$ $\Delta G_4^\circ = -RT \ln K_{II}$

d'où $E^\circ_{\beta\ app} - E^\circ_{\alpha\ app} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{II}}{K_o}$

Or $(E^\circ_{\beta\ app} - E^\circ_{\alpha\ app})$ correspond à la différence des potentiels de demi vague soit + 65 mV

$$\log \frac{K_{II}}{K_o} = \frac{65}{29} \quad \text{et} \quad \frac{K_{II}}{K_o} = 1{,}75.10^2$$

En prenant comme valeur de K_{II} $\frac{0{,}70}{0{,}30} = 2{,}3$

$K_o = 1{,}3.10^{-2}$

Un raisonnement analogue montre que $\frac{K_{IV}}{K_{II}} = 1{,}75.10^2$

soit $K_{IV} = 4.10^2$

Ces valeurs correspondent à environ 1% de O_β et moins de 1% de IV_α à l'équilibre ce qui ne peut être observé pratiquement.

c) Mise en évidence de V_β .

Nous avons noté précédemment que la pente de la vague $IV_\alpha - VI_\alpha$ est plus faible que celle d'une vague réversible correspondant à 2 e⁻ et que d'autre part la variation de l'absorptivité au cours de la réduction n'était pas linéaire à toute longueur d'onde. Comme la pente de la vague $IV_\beta - VI_\beta$ est encore plus faible, c'est sur cet isomère que nous avons cherché à mettre en évidence la formation du V. L'oxydation de solutions de VI_β à pH 1,8 a été effectuée comme précédemment. Sur la figure 30 où sont portés les potentiels redox et l'absorptivité à diverses longueurs d'onde en fonction de n, il n'apparaît pas de saut de potentiel pour n = 5,

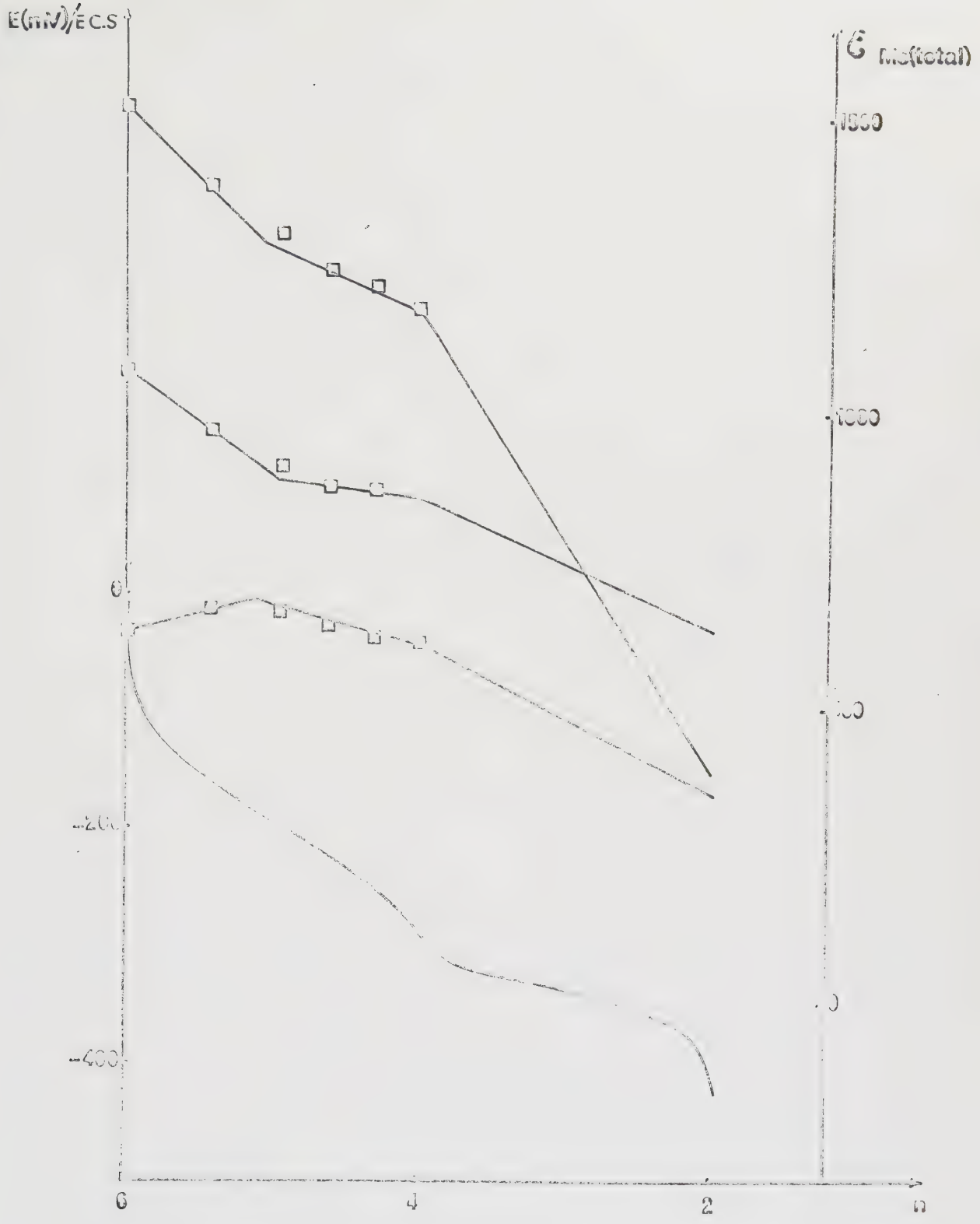


Fig. 30

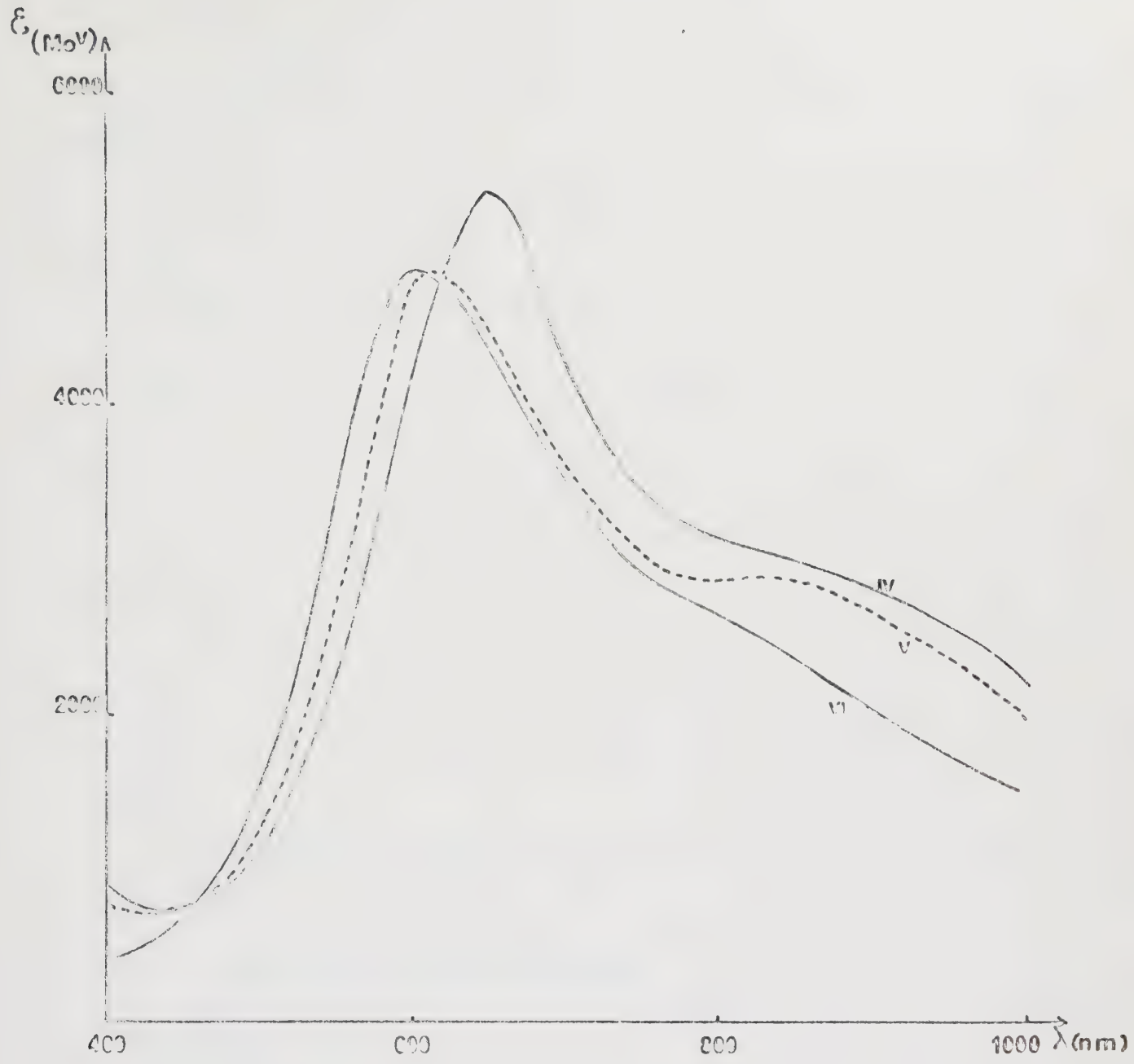


Fig. 31

mais à ce point correspondent des cassures sur les courbes d'absorptivité. D'autre part la polarographie montre que la vague devient réversiblement cathodique, ce qui permet de conclure qu'il se forme particllement du V_β .

La proportion de V_β peut être calculée à partir de $i = E_{3/4} - E_{1/4}$ et on peut montrer que si K_D est la constante de dismutation correspondant à $2\ V \rightleftharpoons IV + VI$

$$\frac{1}{\sqrt{K_D}} = a - \frac{3}{a} \qquad \text{avec } \log a = \frac{i(V)}{0,109} \qquad (37)$$

Ici $i = 0,081$ V ce qui correspond à $K_D = 3,95.10^{-2}$

A partir de cette constante la proportion de V_β à diverses valeurs de n ($4 < n < 6$) a été déterminée et le spectre de V_β (fig. 31) a été calculé pour chacune de ces valeurs à partir des spectres expérimentaux. L'identité des spectres ainsi calculés confirme notre interprétation. Pour $n = 5$ la proportion de V_β est de 72%.

La proportion maxima de V_α calculée de manière identique est de 50%.

4 - Etude des dérivés réduits

a) Préparation.

Les acides $II_{\alpha \text{ et } \beta}$ et $IV_{\alpha \text{ et } \beta}$ ont été isolés à l'état solide en les précipitant de leurs solutions par l'acide perchlorique concentré. En vue de la précipitation des solutions concentrées sont préparées en réduisant l'acide 18 molybdo 2 arsénique par des solutions chlorhydriques de molybdène trivalent obtenues par électrolyse. Lors de la préparation de II_α le molybdène est oxydé en Mo(VI), par contre lors de la préparation de IV_α le

molybdène est oxydé au stade Mo (V) et les solutions doivent être conservées sous atmosphère inerte.

Les acides $VI_{\alpha \text{ et } \beta}$ ne peuvent être isolés par cette méthode en raison de leur instabilité en milieu acide concentré.

Les sels de potassium peu solubles des différentes espèces ont été obtenus.

Des solutions d'acide $VI_{\alpha \text{ et } \beta}$ ont été obtenues soit à partir des sels de potassium redissous dans le perchlorate de sodium, soit par électrolyse en milieu non tamponné; en effet il se forme successivement à partir de $H_6As_2Mo_{18}O_{62}$

$$\xrightarrow{2e^-} H_6As_2Mo_{18}O_{62}^{2-} \xrightarrow{2e^-} H_6As_2Mo_{18}O_{62}^{4-} \xrightarrow{2e^-} H_2As_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$$

Il suffit alors d'ajouter la quantité calculée d'acide fort pour obtenir une solution de l'acide correspondant.

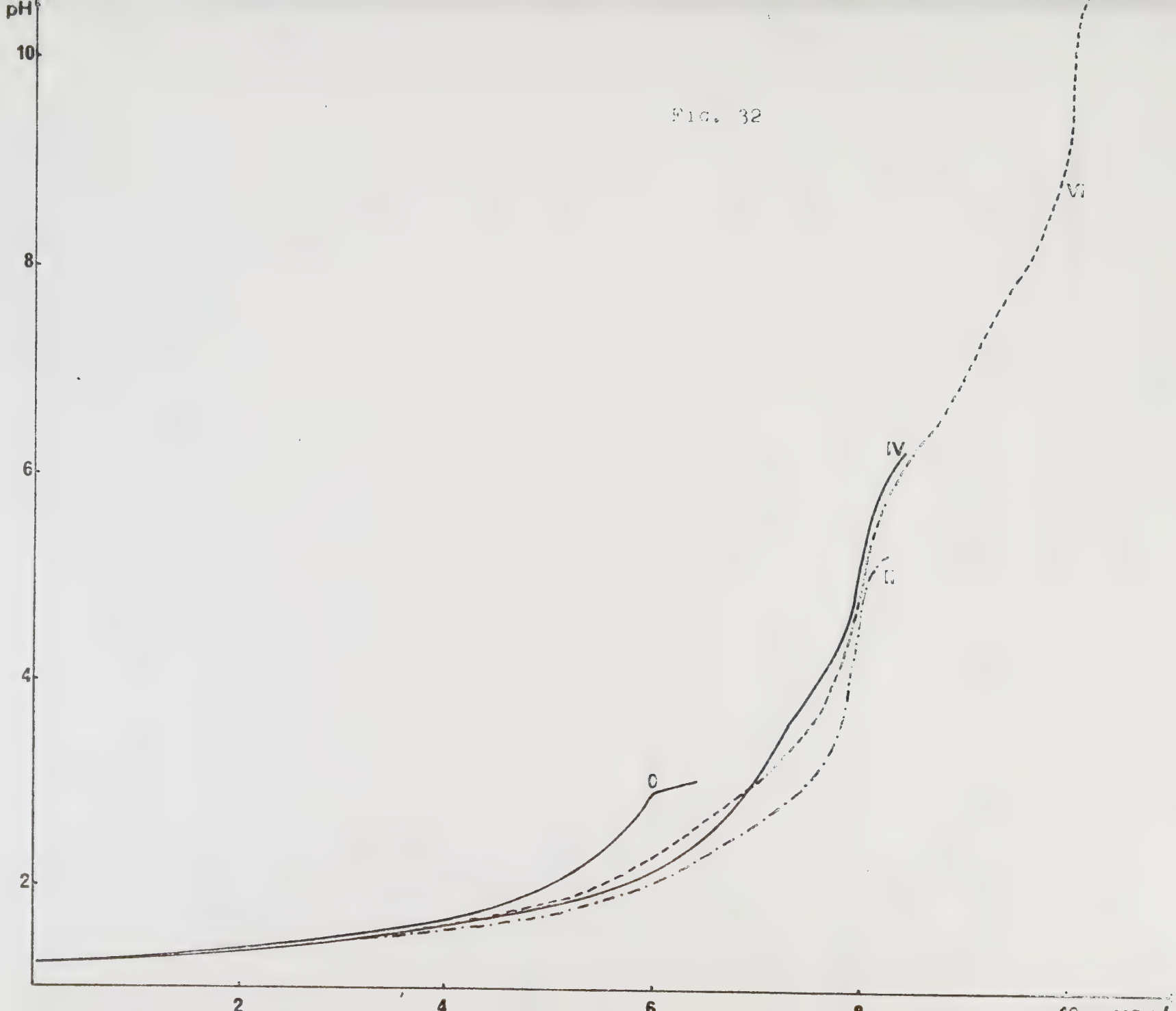
En pratique il faut éviter l'oxydation de l'eau dans la solution anodique. En effet si l'eau est oxydée suivant la réaction $H_2O \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2\ e^-$, les ions H^+ migrent dans la solution catodique, mais seulement en partie, car le transport du courant est aussi assuré par les ions des sels indifférents ajoutés. Pour éviter l'oxydation de l'eau le compartiment anodique est rempli d'une solution de chlorure de sodium concentrée qui est renouvelée au cours de l'électrolyse.

b) Titrages protométriques.

Des solutions $6{,}6.10^{-3}$M de O_α , II_α , IV_α et VI_α ont été titrées par la soude M dans un milieu de force ionique égale à 1 ($NaClO_4$) (fig.32).

Pour O_α on observe six acidités fortes, pour II_α huit acidités dont sept fortes, pour IV_α huit acidités dont six fortes et pour VI_α dix acidités dont six fortes.

Fig. 32



Le pH devient instable au-dessus de pH 3 pour O_α , 5 pour II_α et 7 pour IV_α. La polarographie montre qu'au dessus de ces valeurs il y a décomposition. Ce sont donc les limites "pratiques" de stabilité des dérivés correspondants. La limite de stabilité thermodynamique est inférieure comme nous l'avons montré dans le cas de O_α (I-C.2).

Pour IV_α et VI_α la protonation totale n'est pas observée, nous verrons que les pK des dernières acidités peuvent être déterminés indirectement.

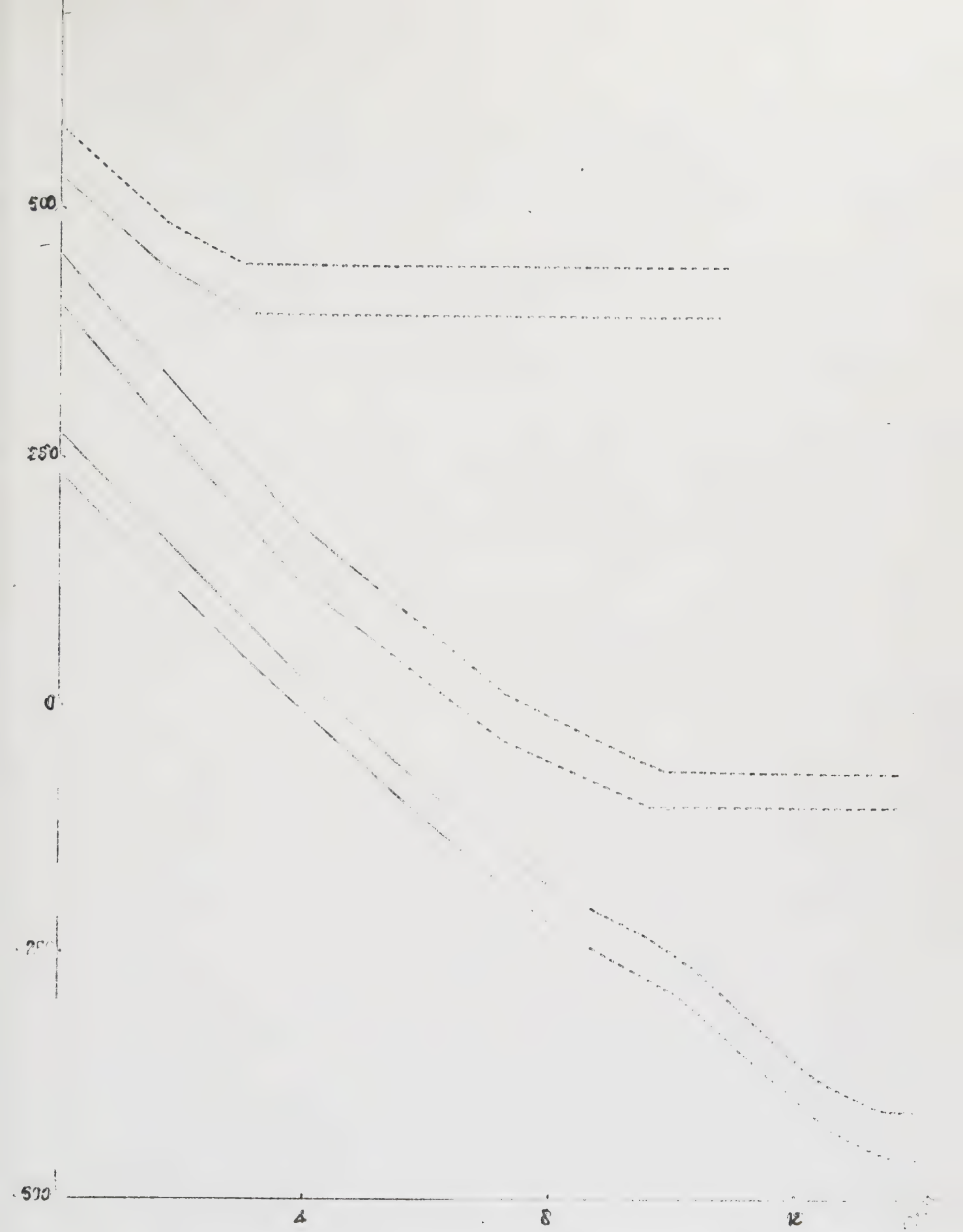
Les acides II_β, IV_β et VI_β donnent des courbes analogues aux précédents.

c) Variation des $E_{1/2}$ avec le pH.

Etant donné que les espèces réduites possèdent des acidités faibles, les potentiels normaux apparents ou potentiels de demi vague $E_{1/2}$ varient avec le pH. Cette variation peut être mesurée soit directement sur des solutions contenant autant d'espèce réduite que d'espèce oxydée, soit sur les polarogrammes. La première méthode est plus précise mais elle est limitée par la stabilité des espèces considérées (fig.33 traits pleins), aussi en dehors des zones de stabilité les valeurs ont-elles été mesurées sur les polarogrammes (fig.33 traitillés). Toutes les mesures ont été effectuées à 0°C dans des milieux de force ionique égale à 1.

L'écart entre les $E_{1/2}$ des deux isomères est sensiblement constant quel que soit le pH ce qui confirme que les acidités correspondantes sont de force voisine.

- Pour le système O-II la pente $\frac{\Delta E_{\frac{1}{2}}}{\Delta pH}$ est d'environ 60 mV jusqu'à pH 1,5, puis 30 mV jusqu'à pH 3 et $E_{1/2}$ reste constant


500
250
0
4
8
12

au delà.

- Pour le système II-IV la pente qui est égale à 70 mV en milieu acide, passe à 60 mV vers pH 4, puis à 30 mV vers pH 7,5 et devient nulle au delà de pH 9,5.

- Pour le système IV-VI, la pente égale à 65 mV en milieu acide, décroît progressivement et atteint 30 mV environ entre pH 8 et pH 9,5, puis devient de nouveau voisine de 60 mV pour décroître à partir de pH 12.

La variation $E_{1/2} = f\ (pH)$ est liée aux constantes d'acidités K_j et K_j'' de l'oxydant et du réducteur. Si E° est le potentiel standard apparent pour les espèces totalement ionisées, il est facile de montrer (16) que :

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1 + \frac{|H_3O^+|}{K''_{p+2}} + \frac{|H_3O^+|^2}{K''_{p+2}K''_{p+1}} + \cdots}{\frac{|H_3O^+|}{K_p} + \frac{|H_3O^+|^2}{K_pK_{p-1}} + \cdots}$$

Considérons les variations dans les zones de pH où pour l'oxydant et pour le réducteur une espèce ionisée est prépondérante.

- Si la nième acidité du réducteur est de la même force que la nième acidité de l'oxydant ($K_j = K_j''$), l'équilibre redox s'écrit $H_yOx^{a-} + 2\ e^- + 2\ H^+ \rightleftharpoons H_{y+2}Red^{a-}$ et la pente est égale à $2{,}3\ \frac{RT}{F}$ soit 60 mV. Quand $x = 0$ la pente est d'abord égale à 60 mV ($pK''_p < pH < pH''_{p+1}$) puis l'équilibre devient $Ox^{a-} + 2\ e^- + H^+ \rightleftharpoons HRed^{(a+1)-}$ et la pente est de 30 mV ($pK''_{p+1} < pH < pK''_{p+2}$), enfin pour $pH > pK''_{p+2}$ la pente est nulle. C'est ce qui permet de confirmer ou de déterminer les pK des avant dernières et dernières acidités pour les dérivés II , IV et VI.

- Si par contre $K''_j > K_j$ les équilibres redox successifs peuvent

s'écrire:

$HOx^{a-} + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons H_2\ Red^{(a+1)-}$ qui correspond à une pente de 30 mV, puis

$Ox^{(a-1)-} + 2e^- + 2\ H^+ \rightleftharpoons H_2\ Red^{(a+1)-}$ qui correspond à 60 mV. C'est le cas du système IV-VI ce qui confirme que la 10ème acidité du IV (pK = 9,5) est plus faible que la 10ème acidité du VI (pK = 8).

E. Papaconstantinou et M. Pope (38) ont observé un phénomène analogue sur le 18 molybdo 2 phosphate, mais ne l'ont pas interprété. D'ailleurs leurs courbes protométriques indiquent des acidités de même force pour IV et VI (et $pK_{10} \simeq 4,5$), mais J.M. Fruchart (39) a montré que comme sur le 18 molybdo 2 arséniate la 10ème acidité de IV est plus faible que la 10ème acidité du VI.

Les courbes $E_{1/2} = f\ (pH)$ et les titrages protométriques permettent de déterminer toutes les constantes d'acidité pour les trois composés réduits.

		pK_7	pK_8	pK_9	pK_{10}	pK_{11}	pK_{12}
O_α	6 fortes						
II_α	"	1,5	3				
IV_α	"	2,3	3,9	7,2	9,5		
VI_α	"	2,5	3,6	6,4	8	12,2	(13,5)

Acidités du V - Nous avons vu précédemment qu'en cas de dismutation, la constante de dismutation est en relation avec la valeur de l'indice de potentiel ($i = E_{3/4} - E_{1/4}$ pour IV-VI), et quand

i = 25,4 mV à 0°C la dismutation est nulle. Pour le système IV_β-VI_β l'indice de potentiel, égal à 80 mV jusqu'à pH 2 passe à 60 mV à pH 2,5 et à 30 mV au-dessus de pH 4 où il reste constant. Par conséquent la différence en mV $E°_{IV\ Vapp} - E°_{V\ VIapp} = 55 \log K_D$ diminue quand le pH augmente.

En considérant qu'à pH 0 les espèces en présence sont respectivement H_4IV^{6-}, H_5V^{6-} et H_6VI^{6-} les variations des potentiels standards apparents entre pH 0 et pH 14 où toutes les espèces sont totalement ionisées (potentiel standard apparent E'°) sont de la forme:

$$E°_{IV\ Vapp}(mV) = E'°_{IV\ V} + 55 \log \frac{1 + \frac{H_3O^+}{K'_{11}} + \frac{|H_3O^+|^2}{K'_{11}K'_{10}} + \dots + \frac{|H_3O^+|^5}{K'_{11}K'_{10}K'_9K'_8K'_7}}{1 + \frac{|H_3O^+|}{K_{10}} + \dots + \frac{|H_3O^+|^4}{K_{10}K_9K_8K_7}}$$

$$E°_{V\ VIapp}(mV) = E'°_{V\ VI} + 55 \log \frac{1 + \frac{|H_3O^+|}{K''_{12}} + \dots + \frac{|H_3O^+|^6}{K''_{12}K''_{11}K''_{10}K''_9K''_8K''_7}}{1 + \frac{|H_3O^+|}{K'_{11}} + \dots + \frac{|H_3O^+|^5}{K'_{11}K'_{10}K'_9K'_8K'_7}}$$

où K_n est la constante de la nième acidité de IV, K'_n la constante de la nième acidité de V, etc...

Comme la différence des potentiels apparents diminue de pH 2 à pH 4, et que dans cette zone $K_i \sim K''_i$ il faut que $K'_i < K''_i = K_i$.

Puisque les constantes K_7, K'_7 et K''_7 sont inférieures à 10^{-2}, les potentiels normaux (à pH 0) sont respectivement:

$$E°_{IV\ V}(mV) = E'°_{IV\ V} + 55 \log \frac{K_{10}K_9K_8K_7}{K'_{11}K'_{10}K'_9K'_8K'_7}$$

et $E°_{V\ VI}(mV) + E°_{V\ VI} + 55 \log \frac{\prod K'}{\prod K''}$

$$E°_{IV\ V} - E°_{V\ VI} = -55 \log K°_D \qquad E'°_{IV\ V} - E'°_{V\ VI} = -55 \log K'_D$$

d'où $\frac{(\prod K')^2}{(\prod K)(\prod K'')} = \frac{K°_D}{K'_D}$ à pH 14 i = 33 mV $K'_D = 4$

$$\frac{(\prod K')^2}{(\prod K)(\prod K'')} = 10^{-2}$$

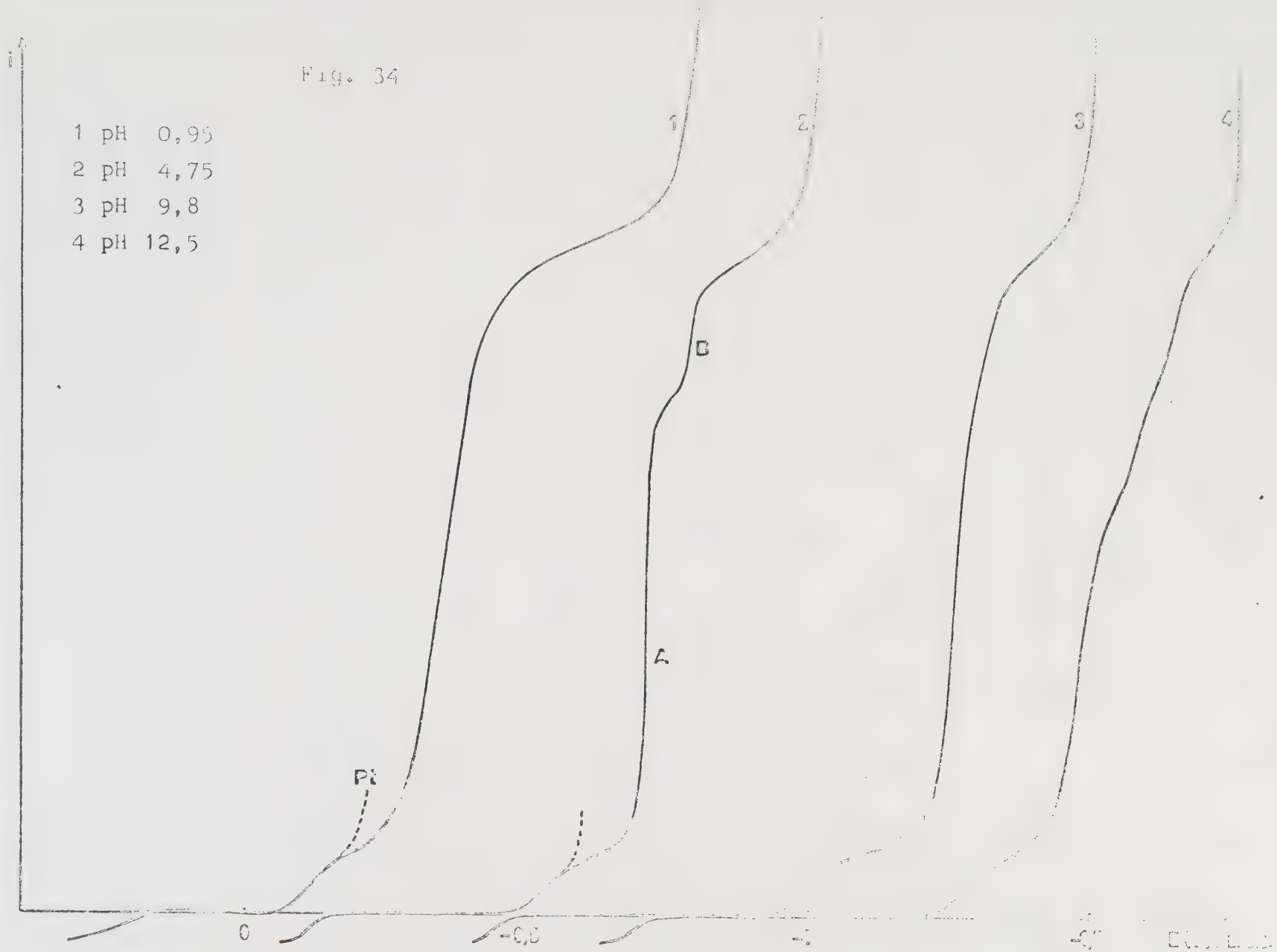
Ce qui entraîne, qu'en moyenne et vraisemblablement toutes les acidités de rang n sont de plus en plus faibles jusqu'à V et plus fortes pour VI ce qui peut correspondre à une légère modification de la structure ou être lié à la plus grande symétrie de la molécule.

d) Polarographie sur mercure.

Comme déjà dit l'acide 18 molybdo 2 arsénique ne peut être polarographié sur électrode à goutte, étant réduit par le mercure. Par contre ses dérivés suffisamment réduits (IV ou VI) ne présentent plus cet inconvénient et il est possible de poursuivre la réduction polarographique au delà du stade X, à des potentiels plus négatifs que sur électrode de platine. La polarographie sur mercure de VI (α et β) a été effectuée à 20°C sur des solutions 3.10^{-5} M à différents pH, et force ionique constante.

Isomère β - En milieu acide (fig.34 pH 0,95-tampon sulfate) il n'apparaît , au delà de la vague VI-X, qu'une seule vague correspondant à la réduction de tout le molybdène à l'état trivalent soit 54 e^- (il s'agit vraisemblablement de plusieurs vagues très proches les unes des autres).Quand la concentration est accrue

Fig. 34



Chaque courbe est décalée de 0,1v par rapport [illegible]

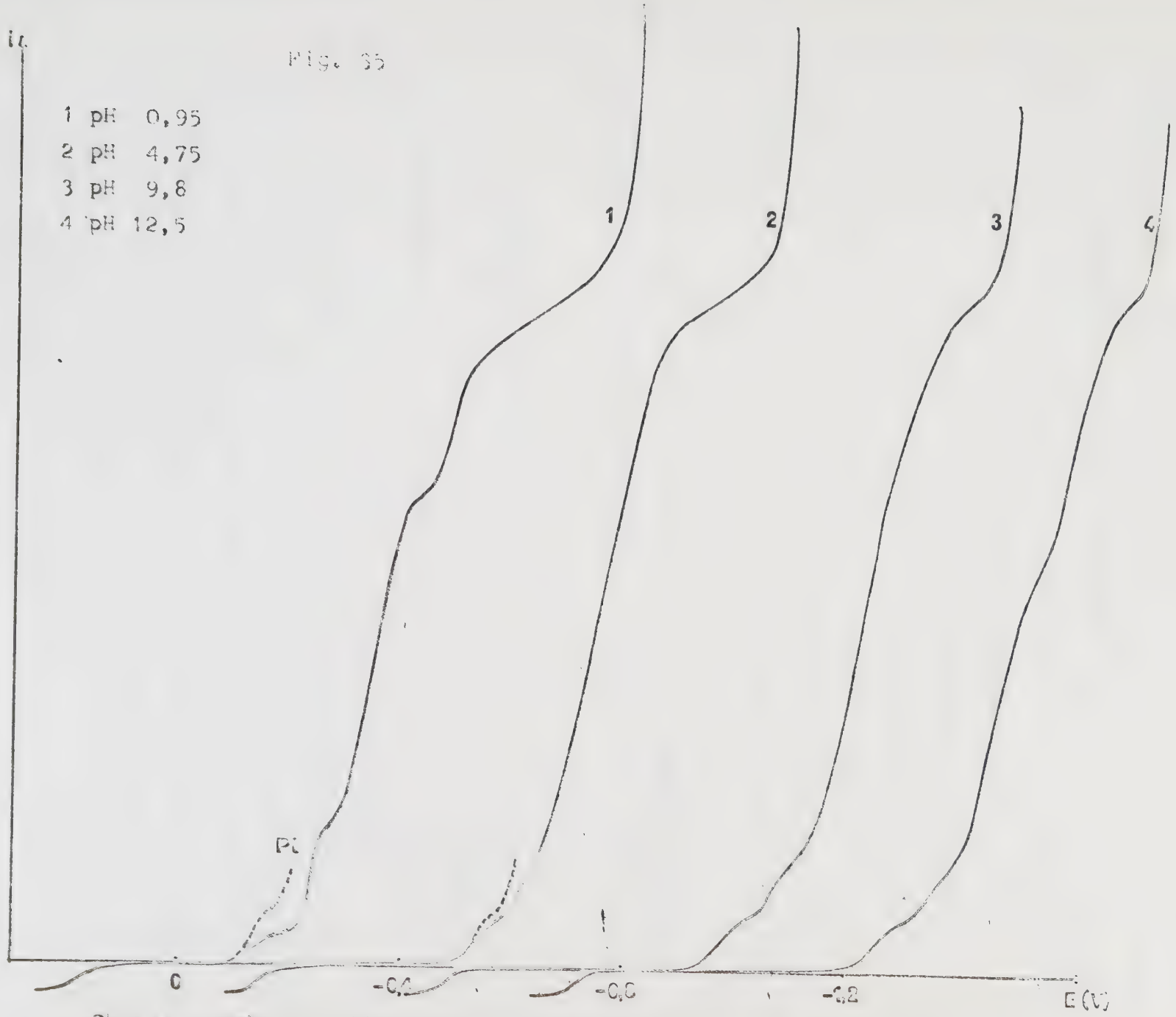
($c > 3.10^{-5}$ M) la hauteur de la vague VI-X tend vers une limite, bien qu'elle possède par ailleurs les caractéristiques d'une vague de diffusion (coefficient de température positif, variation du courant de diffusion comme la racine carrée de la hauteur de mercure Ce phénomène a déjà été observé sur l'acide 3 molybdoarsénique tétranère et sur l'acide 12 tungstosilicique réduit (40), ou, comme ici, la vague reprend une hauteur normale sur électrode de platine.

Quand le pH augmente, toutes les vagues se déplacent vers les potentiels négatifs et le polarogramme est modifié. Ainsi à pH 4,75 (tampon acétate) il apparaît trois vagues dans la partie catodique: la première (VI-X) se comporte comme précédemment mais à des concentrations plus élevées, la deuxième (A) présente tous les caractères d'une vague d'adsorption; en effet sa hauteur tend vers une limite quand la concentration augmente, varie proportionnellement à la hauteur de mercure et son coefficient de température est légèrement négatif. La troisième vague (B) est la vague correspondante de diffusion.

Au-dessus de pH 6 l'adsorption disparaît et la vague VI-X retrouve à toute concentration sa hauteur normale. Au-dessus de pH 12 la vague VI-X commence à se dédoubler, ainsi que la vague suivante qui présente alors un stade intermédiaire à 36 e⁻, le dernier palier correspondant à 54 e⁻.

Isomère α - En milieu acide (pH 0,95) le polarogramme se différencie nettement de celui de l'isomère β puisqu'il présente quatre vagues catodiques, parmi lesquelles la quatrième possède certains caractères de vague d'adsorption.(courant de diffusion proportionnel à la hauteur de mercure et coefficient de température nul) sans que sa hauteur atteigne une limite dans le domaine de concentration

Fig. 35



Chaque courbe est décalée de 0,1v par rapport à la précédente.

étudié. Par contre pour les deux premières (VI-X et X-XVIII) le courant de diffusion n'est proportionnel à la concentration que jusqu'à 10^{-5} M et 3.10^{-5} M respectivement. Quand le pH augmente il n'apparaît plus que 2 vagues (fig.35-pH 4,75) avant le palier correspondant à 54 e^- et la vague VI_α- X_α retrouve la même hauteur que sur l'électrode de platine tournante à partir de pH 6. Au-dessus de pH 8 il apparaît une nouvelle vague (X-XIV) qui est de plus en plus nette jusqu'à pH 11, puis se rapproche de la suivante tandis que la vague VI-X commence à se dédoubler. Comme sur le VI_β la dernière vague elle-même se dédouble au-dessus de pH 11.

Le déplacement des vagues avec le pH est légèrement plus important sur l'isomère β que sur l'isomère α, ce qui entraîne par exemple que la vague VI_β-X_β plus positive que la vague VI_α-X_α en milieu acide, est plus négative au-dessus de pH 6.

A tout pH et pour les deux isomères, la décharge d'ions H^+ est fortement rapprochée, en raison d'un effet catalytique important.

5 - Réduction en milieu alcalin.

Alors qu'en milieu acide il n'est pas possible de réduire électrolytiquement les 18 molybdo 2 arséniates au delà du stade VI, les dérivés X peuvent être obtenus à pH plus élevé (>9).

Des solutions de VI_α (5 à 12.10^{-4} M) ont été réduites électrolytiquement sur catode de mercure à pH 10 (tampon carbonate-bicarbonate) à 0°C et sous atmosphère inerte. L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie et par polarographie effectuée directement dans la cellule à électrolyse. Sur la figure 36 où sont portés les potentiels redox et l'absorptivité à 760 nm en fonction du nombre n d'électrons captés par mole, il apparaît un

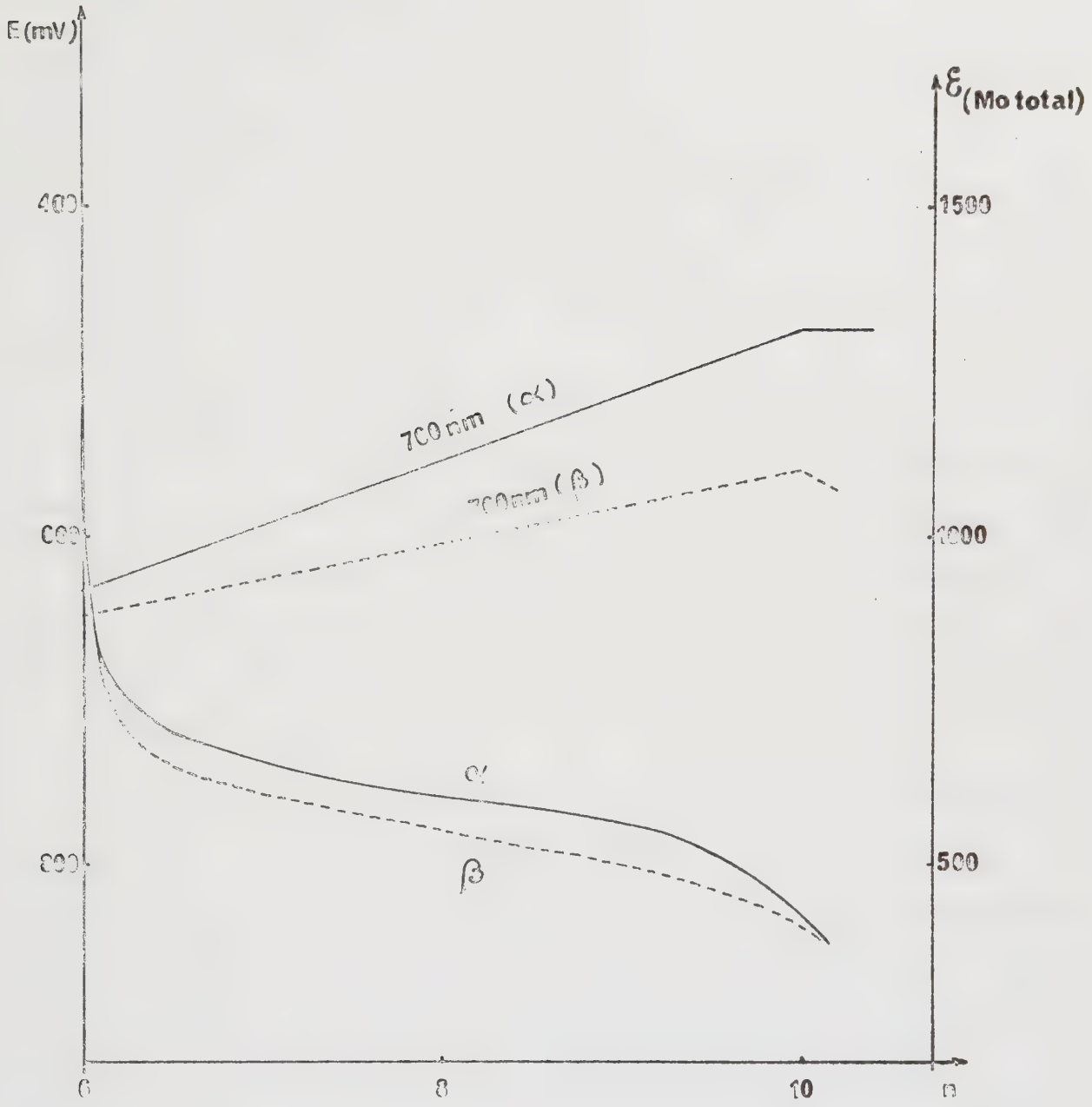


Fig. 36

saut de potentiel pour n = 10 et l'absorptivité varie linéairement pour $6 < n < 10$. La polarographie montre que dans le même temps la vague $VI_\alpha - X_\alpha$ devient réversiblement anodique, ce qui met ainsi en évidence le composé X_α. Le composé X_β est obtenu de la même manière mais il faut que la concentration soit inférieure à $2,5.10^{-4}$ M ($Na^+ < 0,5$ M) pour éviter la précipitation de son sel de sodium. Bien que lui-même peu soluble le sel de sodium du X_α est nettement plus soluble ($1,2.10^{-3}$ M dans une solution de Na^+ 0,8 M).

Les spectres des deux isomères ont été déterminés (fig.37); on notera que les absorptivités molaires croissent régulièrement dans le visible au cours de l'introduction des six premiers électrons dans la molécule, alors qu'ils restent pratiquement constants entre $6 < n < 10$. Les maximums, qui de II à VI se déplaçaient vers les plus courtes longueurs d'onde, sont de VI à X déplacés en sens inverse.

La réduction de solutions de X_α 6.10^{-4} M a été poursuivie à pH 11 dans les mêmes conditions. Si le potentiel imposé ne dépasse le potentiel de la vague X-XIV (-1,04 V), la polarographie montre que cette dernière devient partiellement anodique, réversiblement; mais rapidement l'intensité du courant décroît et il ne nous a pas été possible de faire passer plus de 70% de la vague dans la partie anodique. Si le potentiel imposé est même légèrement supérieur, la destruction est rapide. Il n'est pas possible d'opérer à pH plus élevé, X_α lui-même étant alors instable.

Remarque: Bien qu'à tout pH l'indice de potentiel de VI-X soit bien supérieur à 15 mV, il ne peut être mis en évidence de stade intermédiaire VIII par spectrophotométrie.

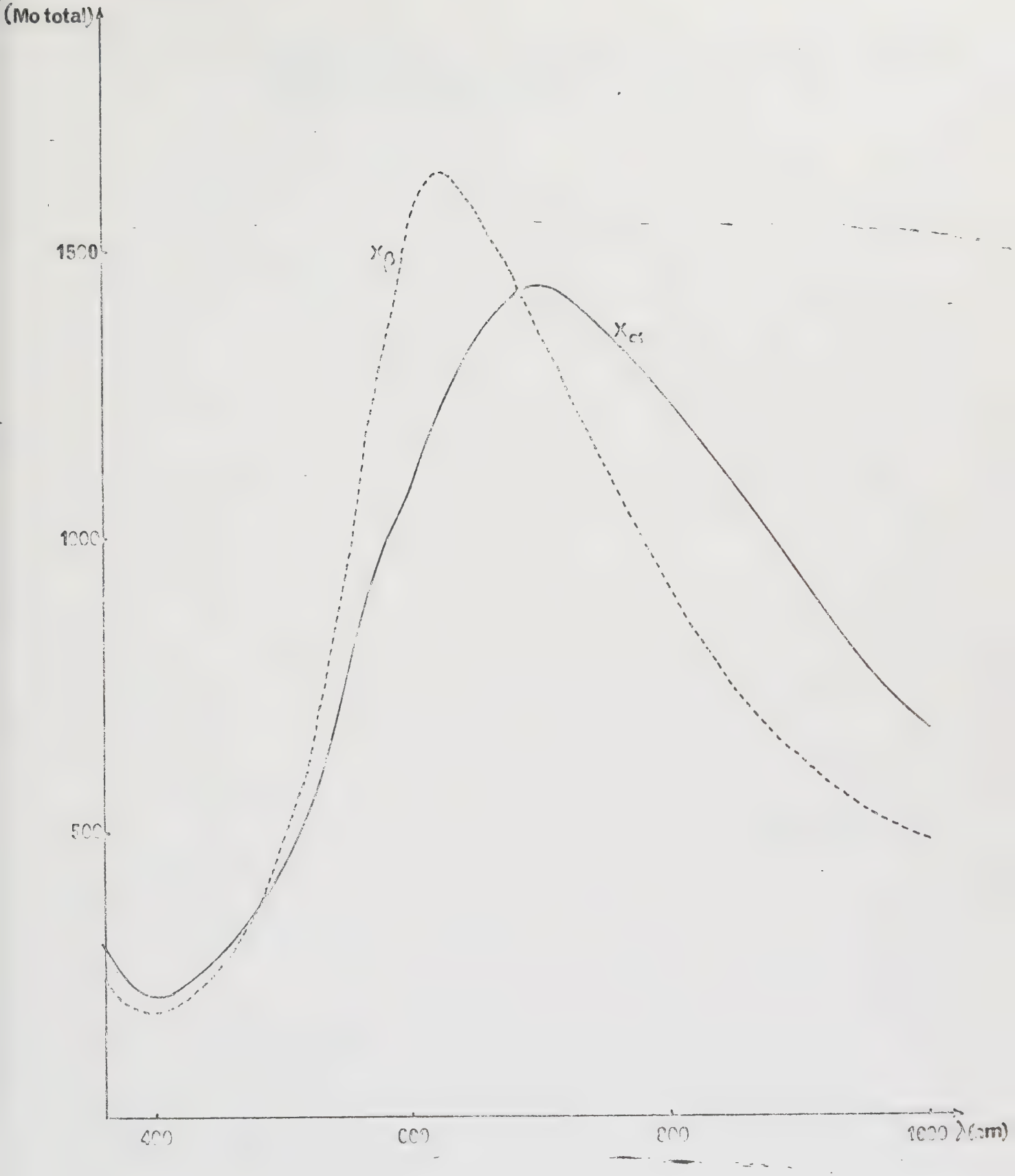


Fig. 37

6 - Transformation des 18 molybdo 2 arséniates 0, II et IV au-dessus de leurs zones de stabilité.

a) Etude potentiométrique.

Nous avons observé précédemment que lors de l'addition de base à 0_α, II_α et IV_α, le pH devenait instable au-dessus de 3 , 5 et 7 respectivement. La polarographie sur électrode de platine montre qu'alors II et IV conduisent au dérivé réduit immédiatement supérieur et que la hauteur de la partie anodique reste constante. Pour vérifier la stoechiométrie de ces réactions, l'addition de base a été suivie potentiométriquement, le pH dans les zones instables (fig.38 traitillés) étant relevé quand il variait de moins de 2/100 d'unités par minute.

Pour 0_α (fig.38(a)) le deuxième saut de pH a lieu pour x = 11 (x nombre d'équivalent HO^- par mole d'hétéropolyacide), au delà le pH est stable et le dernier saut de pH observé x = 40 correspond à la dégradation totale suivant la réaction:

$$As_2Mo_{18}O_{62}^{6-} + 34\ HO^- \longrightarrow 2\ HAsO_4^{--} + 18\ MoO_4^{--} + 16\ H_2O$$

Pour IV_α (c) la zone instable 8 < x < 20 correspond à la dégradation suivant la réaction:

(1) $$H_2As_2Mo_{18}O_{62}^{8-} + 12\ HO^- \longrightarrow \frac{2}{3}\ H_2As_2Mo_{18}O_{62}^{10-} + \frac{2}{3}\ HAsO_4^{--} + 6\ MoO_4^{--} + 6\ H_2O$$

Pour II_α (c) la zone instable comprend 2 parties:

8 < x < 24 où II_α se dégrade en IV_α suivant:

(2) $$As_2Mo_{18}O_{62}^{8-} + 16\ HO^- \longrightarrow \frac{1}{2}\ H_2As_2Mo_{18}O_{62}^{8-} + HAsO_4^{--} + 9\ MoO_4^{--} + 7\ H_2O$$

et 24 < x < 30 ou IV_α se dégrade à son tour suivant (1)

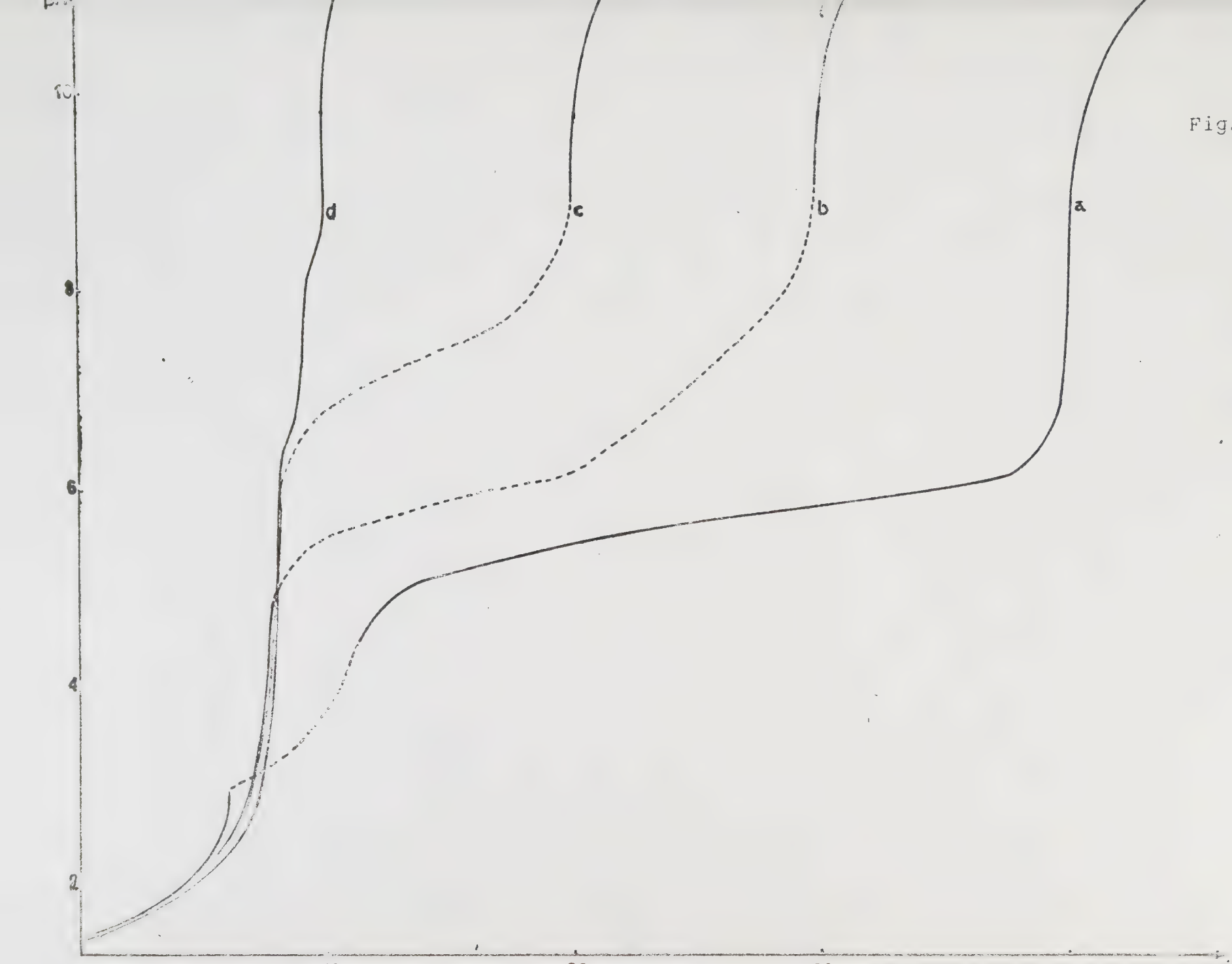


Fig. 38

Au total:

$$AsMo_{18}O_{62}^{8-} + 22\ HO^- \longrightarrow \frac{1}{3}\ H_2As_2Mo_{18}O_{62}^{10-} + \frac{4}{3}\ HAsO_4^{--} + 12\ MoO_4^{--} + 10\ H_2O$$

IV_α et II_α ont des limites de stabilité trop proches pour qu'un saut de pH net apparaisse entre les 2.

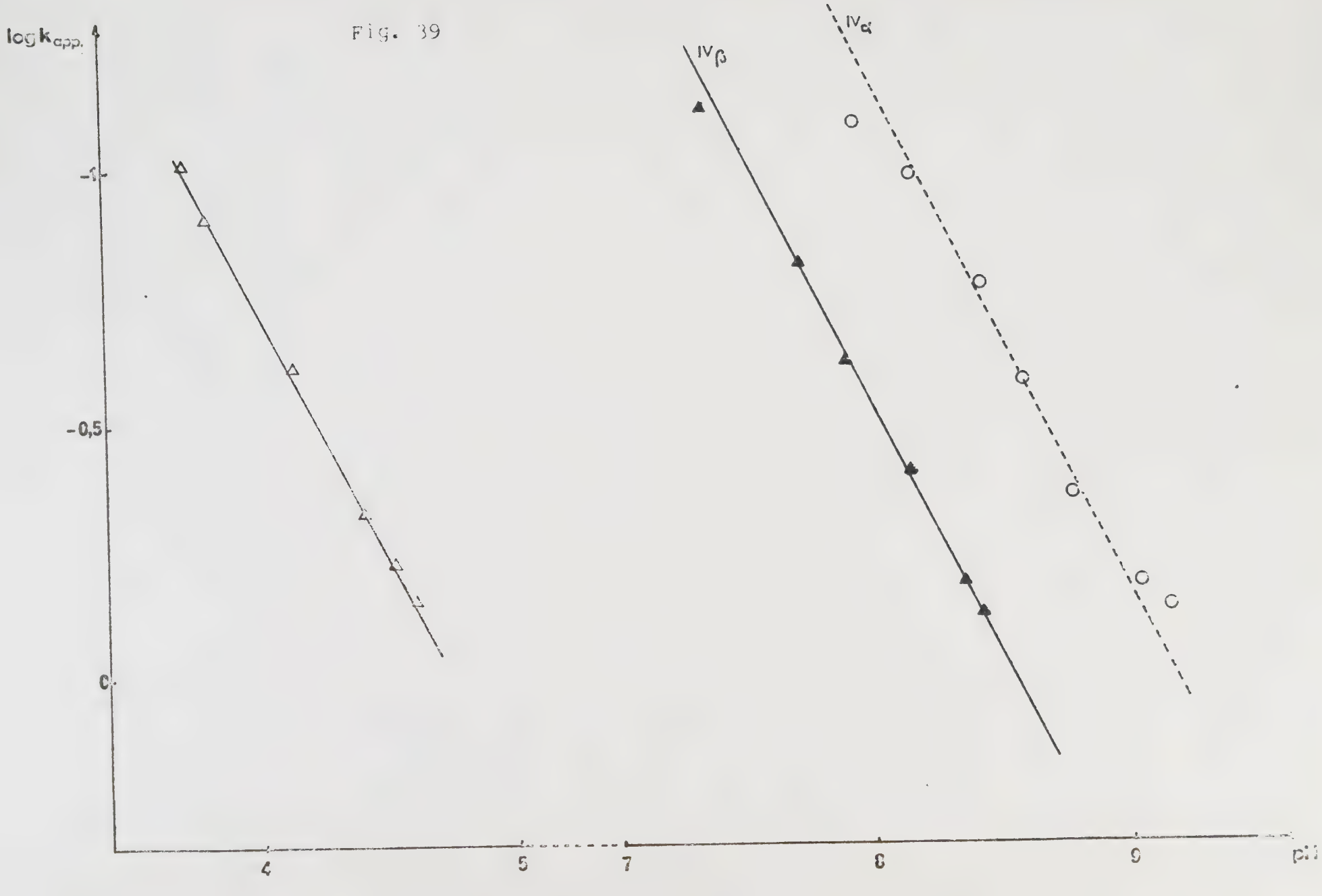
Au-dessus de pH 11, VI_α se dégrade suivant le même processus mais la réaction n'est pas quantitative car X_α obtenu se décompose dans la même zone de pH avec destruction de la molécule d'hétéropolyanion.

b) Etude cinétique.

La cinétique de décomposition des composés O_α , IV_α et IV_β a été suivie par polarographie sur électrode de platine tournante. Les mesures ont été faites directement dans la cellule à polarographie maintenue à 20°C sur des solutions(tampon tris hydroxyméthylaminométhane) environ 10^{-4} M . Les solutions étaient tamponnées et la force ionique constante est égale à 1. Pour suivre la décomposition de O_α il suffit de mesurer la hauteur h du polarogramme au palier de la vague du VI, par exemple, puisque le 18 molybdo 2 arséniate est la seule espèce polarographiable sur platine dans ces conditions. En portant le logarithme de h en fonction du temps, on obtient une droite, ce qui indique que la vitesse est du premier ordre par rapport à l'hétéropolyanion et ce qui permet de déterminer la constante k_{app} .

Pour déterminer l'ordre par rapport à OH^-, les valeurs de $-\log k_{app}$ sont portées en fonction du pH. Les différents points obtenus (fig.39) s'alignent sur une droite de pente - 1 , ce qui

Fig. 39



correspond à une réaction du premier ordre par rapport à OH^-.

Par conséquent comme pour la plupart des hétéropolytungstates (24) l'étape qui impose sa vitesse dans la dégradation est l'attaque de l'hétéropolyanion par un ion OH^-.

Au cours de la transformation des dérivés IV_α et IV_β le polarogramme évolue comme l'indique la figure 40 (IV_β pH 8,15) et la quantité de IV restant est proportionnelle à la hauteur h de la partie catodique de la vague IV-VI.

En traçant à différents pH $\log h = f(t)$ on obtient des droites ce qui montre que la réaction est du premier ordre par rapport à IV et permet de calculer les k apparents. En traçant $\log k_{app} = f(pH)$ (fig.39) les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente -1 pour IV_β, ce qui pourrait indiquer un ordre 1 par rapport à HO^-. Cependant il faut remarquer que, dans cette zone de pH, IV est presque totalement sous forme protonée (H_9IV^{9-} et HIV^{9-}) et que l'attaque de HO^- sur une mole de polyanion, considérée comme étape limitante correspondrait à la capture d'un proton, ou c'est une réaction rapide.

Par contre il est possible d'admettre que la réaction s'effectue sans intervention de HO^- avec des vitesses différentes pour chaque espèce protonée ou non (Cf.II-4.c) et on peut remarquer que dans la zone de pH considérée la proportion de IV^{10-} varie sensiblement comme $1/H_3O^+$. En effet pour $|H_3O^+| \ll K_9$

$$\frac{|IV^{10-}|}{|IV_{total}|} = \frac{K_9 K_{10}}{|H_3O^+|^5 |H_3O^+|^5 K_9 K_{10}} \qquad (1)$$

et pour $K_9 \gg |H_3O^+| \gg K_{10}$ $\quad \frac{|IV^{10-}|}{|IV_{total}|} \simeq \frac{K_{10}}{|H_3O^+|}$

Ici cette zone est restreinte mais comme le dénominateur de (1)

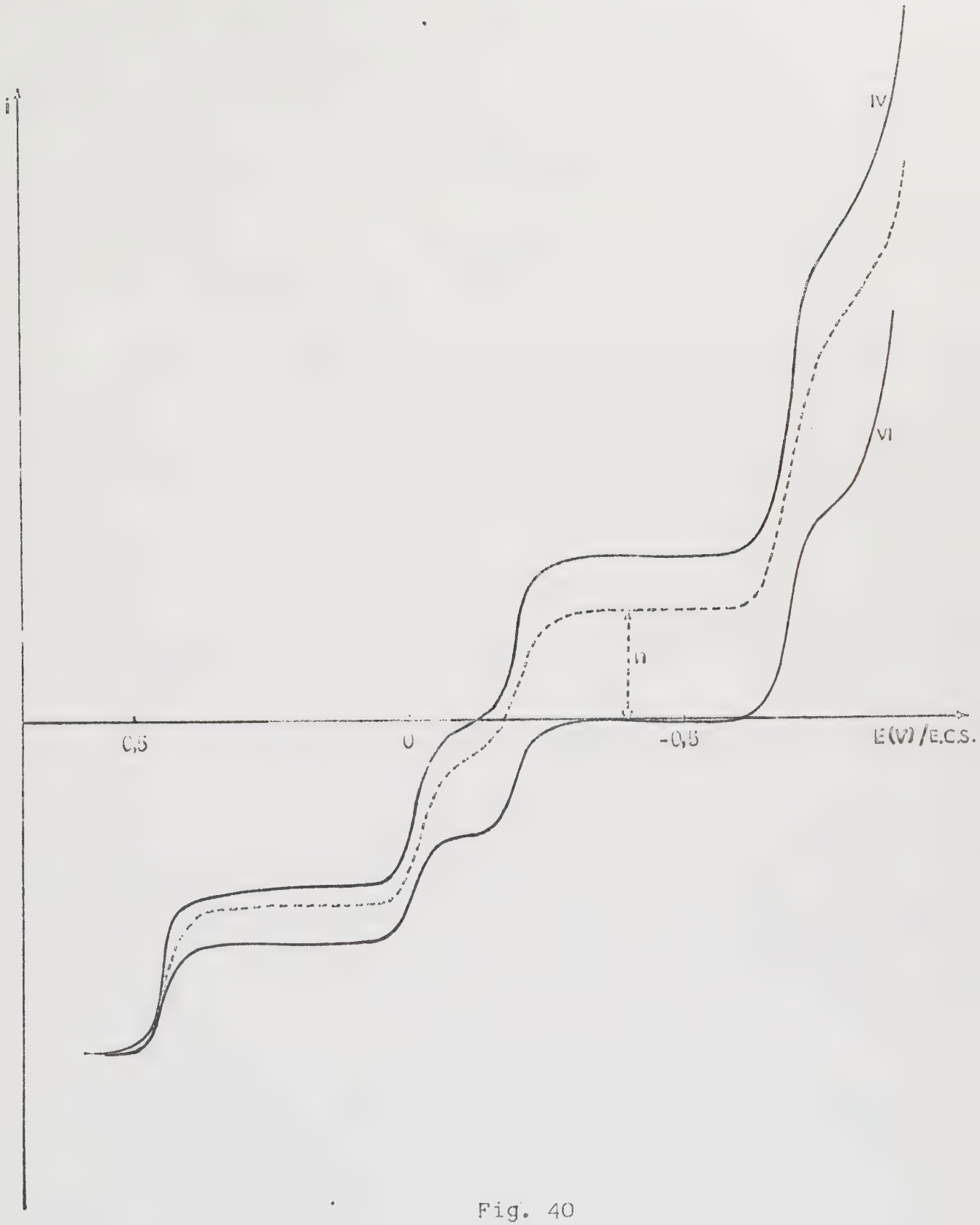


Fig. 40

est toujours supérieur à $K_9H_3O^+$ pratiquement la variation est presque linéaire dans une zone plus étendue. Par exemple la proportion de IV^{10^-} passe de 24 à 2,6% de pH 9 à pH 8. Les résultats sont donc en accord avec l'interprétation proposée, en admettant $k_{IV^{10-}} \gg k_{HIV^{9-}}$.

7 - Conclusion.

Parmi les propriétés de l'acide 18 molybdo 2 arsénique mises en évidence dans cette étude on peut distinguer:

a) Celles qui apparaissent comme communes à tous ou presque tous les hétéropolyanions des séries 1-12 et 2-18 tungstiques et molybdiques (19),(40),(41),(42).

- l'existence de deux isomères
- l'augmentation de la stabilité de l'isomère β avec le degré de réduction
- le déplacement de la zone de stabilité vers les pH basiques avec l'accroissement du degré de réduction
- la vitesse de dégradation du premier ordre par rapport à l'hétéropolyanion et du premier ordre par rapport à OH^-.

b) Celle qui, bien que mise en évidence pour la première fois ici, est vraisemblablement commune aux séries 2-18 tungstiques et molybdiques

- l'existence d'un équilibre entre les isomères

c) Celles qui sont propres à la série 2-18 molybdique (18)

- l'existence d'un seul stade impair de réduction (V) qui apparaît en milieu acide et disparaît en milieu basique
- l'augmentation de la force des acidités faibles lorsque le degré de réduction croît (passage de V à VI)

CHAPITRE IV

ACIDES 12 MOLYBDOARSENIQUES α et β

La stabilité des hétéropolymolybdates de la série 12 diminuant quand l'hétéroatome passe de Si, Ge, P à As, l'acide 12 molybdoarsénique a été beaucoup moins étudié que les précédents, bien qu'il soit utilisé sous une forme réduite pour le dosage de l'arsenic (45) (encore qu'aucune espèce réduite n'ait été caractérisée) et seuls les sels de potassium et d'ammonium ont été isolés grâce à leur très faible solubilité (9). Par contre, l'acide n'a jamais été isolé, et la polarographie sur électrode de platine tournante nous a permis de montrer (10)(I-C.1) qu'en solution aqueuse acide, même dans les proportions Mo/As = 12, il se forme principalement l'acide 18 molybdo 2 arsénique.

A - ACIDE 12 MOLYBDOARSENIQUE α.

1 - Mise en évidence.

L'acide 12 molybdoarsénique ne se formant pas en milieu aqueux, l'acidification d'un mélange molybdate-arséniate dans les proportions 12/1 a été suivie par protométrie et spectrophotométrie, dans un milieu eau-dioxanne à 50% en volume; en effet ce solvant a un effet stabilisant et permet notamment d'obtenir l'isomère β de l'acide 12 molybdosilicique (36).

Les mesures sont faites sur une solution 10^{-2}M en Na_2HAsO_4 et 0,12M en Na_2MoO_4 ; x désigne le nombre de moles d'acide fort ajouté par mole de $HAsO_4^{--}$. Tant que $x < 15$ la solution est légèrement louche (précipité de 6 molybdo 2 arséniate de sodium) et le

pH évolue lentement au cours de la mesure; pour x > 15 au contraire l'équilibre est obtenu au bout de quelques minutes.

La courbe protométrique (fig.41) présente deux sauts de pH: le premier pour x ≃ 19 correspond à la formation de 11 molybdoarséniate (IB1) et de paramolybdate (dû au molybdate en excès), le second pour x = 23. L'absorptivité à 470 nm croît pour 19 < x < 23 et reste constante pour x > 23.

Ces résultats mettent en évidence la formation quantitative de 12 molybdoarséniate selon la réaction globale:

$$12\ MoO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + 23\ H_3O^+ \longrightarrow AsMo_{12}O_{40}^{3-} + 35\ H_2O$$

impliquant les réactions successives:

$$12\ MoO_4^{2-} + HAsO_4^{2-} + \frac{134}{7}\ H_3O^+ \longrightarrow HAsMo_{11}O_{39}^{6-} + \frac{1}{7}\ Mo_7O_{24}^{6-} + \frac{201}{7}\ H_2O$$

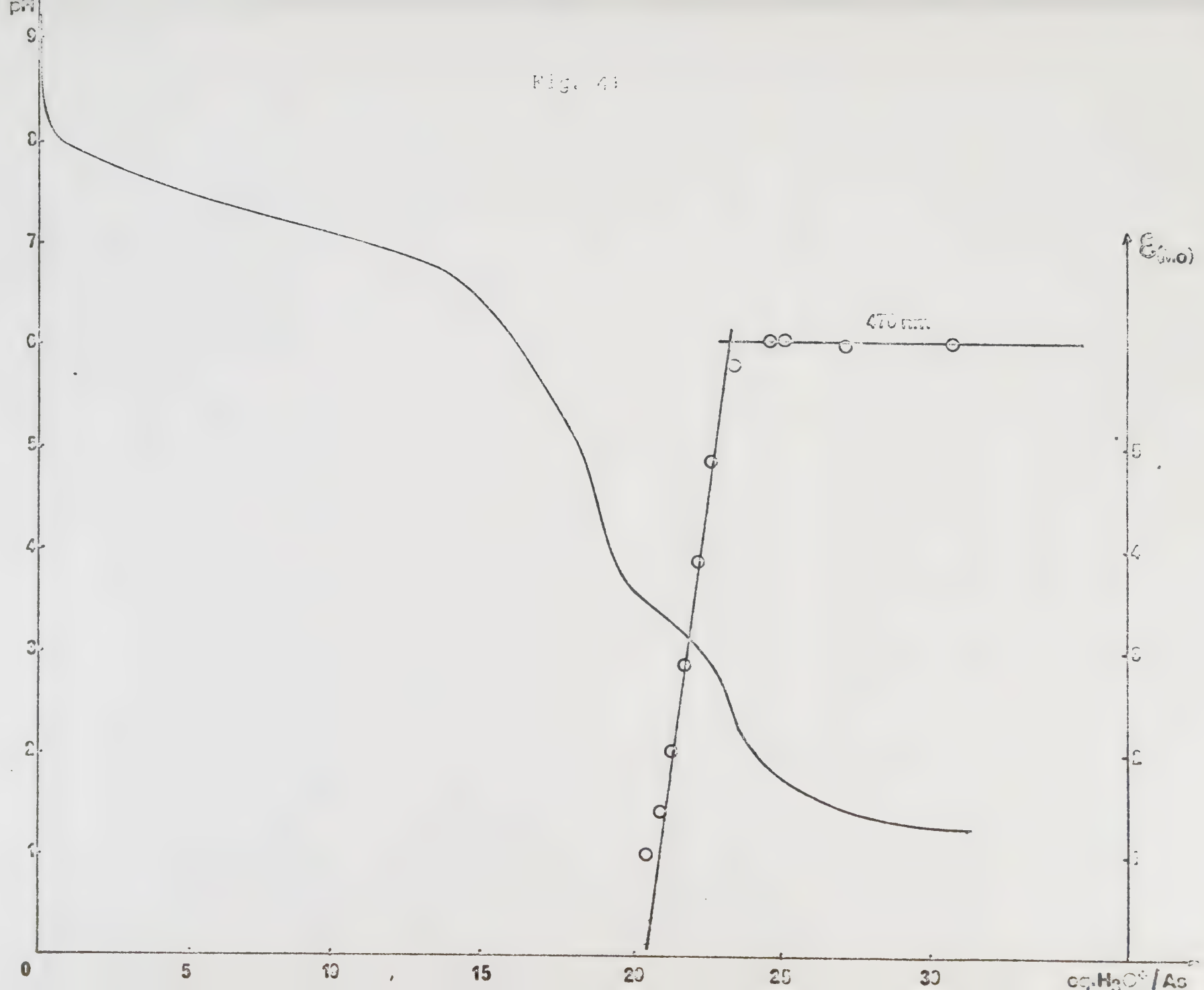
et $$HAsMo_{11}O_{39}^{6-} + \frac{1}{7}\ Mo_7O_{24}^{6-} + \frac{27}{7}\ H_3O^+ \longrightarrow AsMo_{12}O_{40}^{3-} + \frac{44}{7}\ H_2O$$

Il faut remarquer que quand pH > 1 la nature de l'acide fort utilisé pour le titrage n'influe pas sur la stabilité du 12 molybdoarséniate, mais à pH < 1, l'addition d'acide chlorhydrique ou de chlorure entraîne la dégradation de l'hétéropolyacide par la formation de complexes chlorés de Mo(VI) plus stables. C'est pourquoi on aura recours à l'acide perchlorique pour précipiter l'acide.

2 - Préparation de l'acide.

L'acide a été préparé de la manière suivante:
72 g d'anhydride molybdique (0,5 mole) 13,2 g de lithine (0,32 mole) et 6,3 g d'acide arsénique ($4{,}17.10^{-2}$ mole) sont dissous à chaud dans 200 ml d'eau. A la solution (A) refroidie, sont ajoutés successivement 200 ml de dioxanne et 27,5 ml d'acide perchlorique concentré (d = 1,67). La solution devient jaune foncé, elle est

Fig. 41


pH
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
5
10
15
20
25
30
cc. H_3O^+ / As
$\varepsilon_{(M.o)}$
470 m.m.
5
4
3
2
1

refroidie et 170 ml d'acide perchlorique concentré lui sont ajoutés peu à peu en veillant à ce que la température ne dépasse pas 30°C. La solution ainsi obtenue, refroidie vers 10°C, laisse déposer des cristaux jaune franc qui sont essorés, lavés avec un mélange glacé acide chlorhydrique-dioxanne, et séchés sous vide en présence de pastilles de soude.

Le sel correspondant de lithium a été obtenu en concentrant la solution (A) jusqu'à 80 ml, et en lui ajoutant 100 ml de dioxanne et 25 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le sel précipite par refroidissement. Le sel de sodium moins soluble est obtenu de manière analogue.

Le molybdène a été dosé par polarographie en milieu chlorhydrique 6 M (42) et l'arsenic par colorimétrie sous forme de vanadomolybdoarséniate (43)(44) et sous forme de 12 molybdoarséniate. (Cf Annexe).

Le rapport Mo/As trouvé est de 12.

L'alcalinisation de l'acide dans un milieu eau-dioxanne a été suivie protométriquement. La courbe obtenue est identique à la courbe de formation (fig.41); elle montre que l'acide possède 3 acidités fortes et que dans le milieu considéré, il n'est stable qu'en dessous de pH 3.

L'acide solide dissous dans l'eau est complètement décomposé en quelques instants. Par contre il est stabilisé par l'addition de méthanol, éthanol, propanol, tétrahydrofuranne, etc... et surtout dioxanne, l'effet stabilisant d'un solvant étant inversement proportionnel à sa constante diélectrique.

3 - Polarographie.

L'acide 12 molybdoarsénique a été polarographié sur électrode

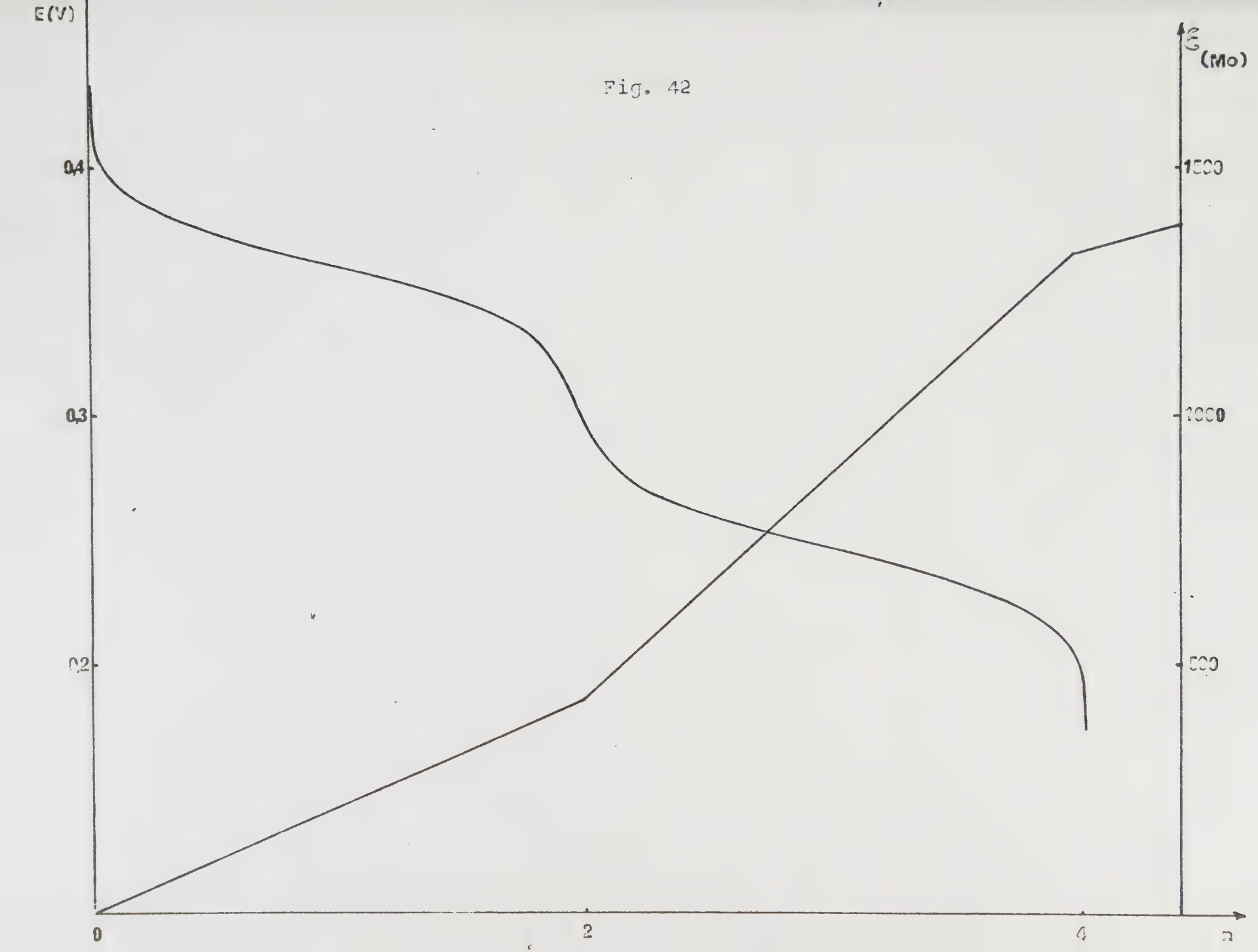
de platine tournante dans un milieu HCl M/2 , eau-dioxanne à 50% en volume. Le polarogramme présente 5 vagues de réduction de hauteurs égales et dont les potentiels de demi vague $E_{1/2}$ par rapport à l'électrode à calomel saturée sont respectivement : + 0,36 + 0,245 + 0,02 - 0,13 et - 0,23 V, et se déplacent vers les potentiels plus négatifs quand le pH augmente. Il est donc nettement différent de celui des acides 18 molybdo 2 arsénique α et β. La comparaison de ce polarogramme avec ceux des acides 12 molybdosiliciques (36) α et β montre que les différentes vagues observées sont des vagues de 2 e^- (électrons) et que ce composé est l'isomère α. Les potentiels de demi vague sont légèrement plus positifs que ceux des acides 12 molybdosilicique (36), germanique (20) et phosphorique (19) correspondants.

4 - Réduction.

Des solutions d'acide 12 molybdoarsénique dans le milieu précédent ont été réduites électrolytiquement à potentiel contrôlé (- 0,1 V) sur électrode de platine et en atmosphère inerte, la température étant maintenue vers 0° pour éviter toute évolution. L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie, polarographie et absorptiométrie; on désigne par n le nombre d'électrons fixés par mole de composé.

La courbe redox E = f (n) présente deux sauts de potentiel pour n = 2 et n = 4 (fig.42). De même à toute longueur d'onde l'absorptivité varie linéairement entre n = 0 et n = 2 puis entre n = 2 et n = 4. Les polarogrammes effectués au cours de la réduction montrent que les deux premières vagues subissent une simple translation dans le domaine anodique; il s'agit donc d'un phénomène réversible, et la mesure des indices de potentiel ($E_{3/4}$-$E_{1/4}$= 27 mV)

Fig. 42



confirme les étapes de 2 e⁻. Nous appellerons II_α (n = 2) et IV_α (n = 4) les dérivés réduits ainsi mis en évidence.

Ces deux composés bleus ont des spectres très voisins de ceux des dérivés réduits correspondants de l'acide 12 molybdosilicique (16).

Si l'électrolyse est poursuivie dans les mêmes conditions le potentiel reste constant, la hauteur du polarogramme et l'absorptivité diminuent, ce qui indique une destruction du composé IV_α.

Les acides II_α et IV_α ont été isolés à l'état solide en les précipitant à - 10°C par l'acide perchlorique concentré.

5 - Stabilité et isomérisation.

Contrairement à l'acide non réduit, les acides II_α et IV_α ne se décomposent pas en milieu aqueux, mais leurs solutions évoluent plus ou moins rapidement selon le pH et la température.

a) Allure du polarogramme.

En milieu aqueux, le polarogramme est différent de celui observé en présence de dioxanne; aussitôt après la mise en solution la première vague (0-II) est partiellement dédoublée à pH 0,3 (fig.4B-IV_α) et à pH > 1 il apparaît nettement 2 vagues de 1 e⁻. De même la vague II-IV se dédouble à son tour à pH > 8.

b) Evolution du polarogramme.

La figure 3 montre l'évolution à 0°C du polarogramme d'une solution de IV_α en milieu HCl 0,5 M. La hauteur de la vague d'oxydation (IV-II) diminue tandis qu'il apparaît une nouvelle vague plus positive, mais la hauteur totale du polarogramme reste constante (courbe intermédiaire). Finalement, un polarogramme entièrement nouveau présentant 4 vagues de 2 e⁻ est obtenu; la comparaison

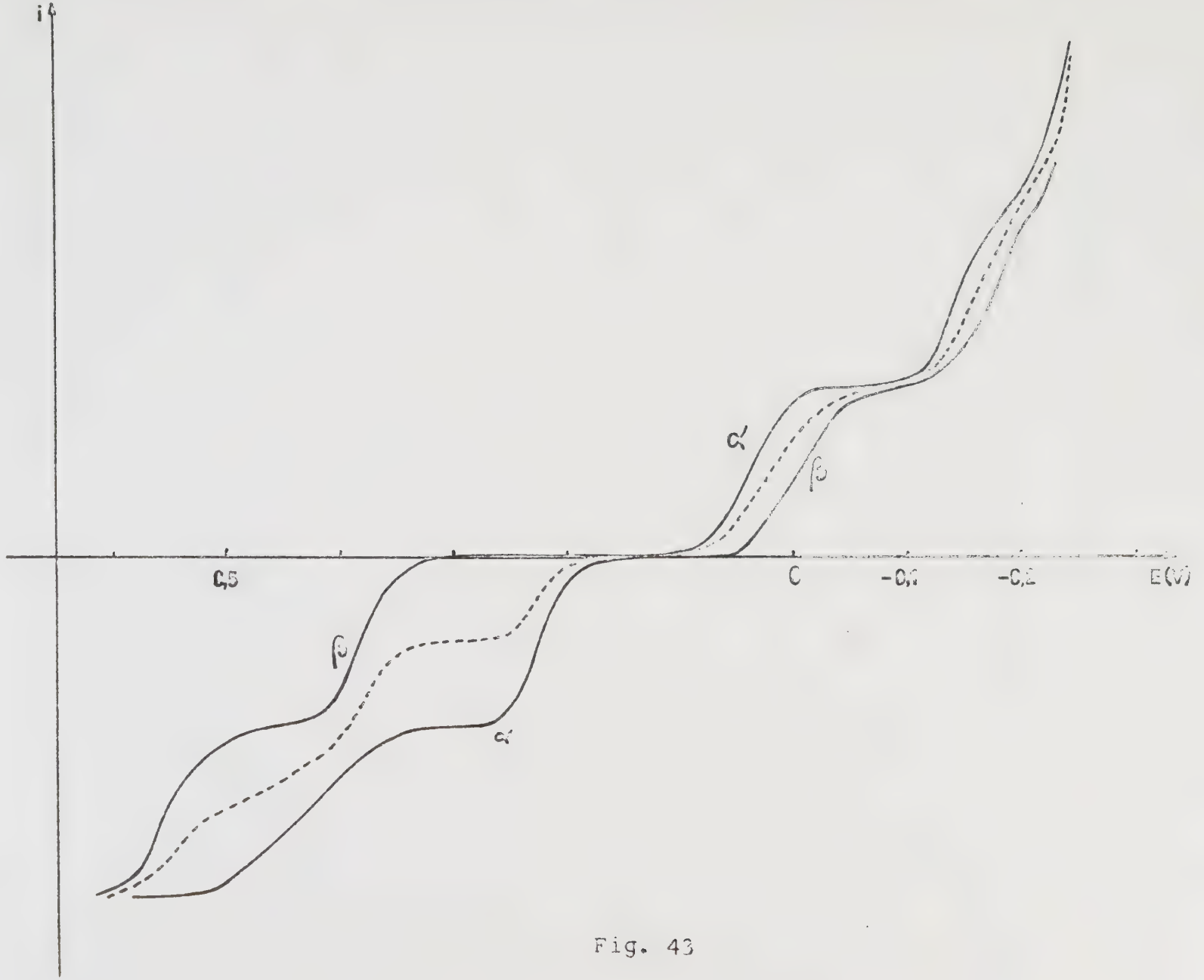


Fig. 43

avec les polarogrammes des acides 12 molybdosiliciques (36) montre qu'il s'agit de l'isomère β, résultat confirmé par la modification du spectre et l'apparition d'une bande d'absorption à 840 nm, caractéristique des isomères β de la série 12 molybdique (17).

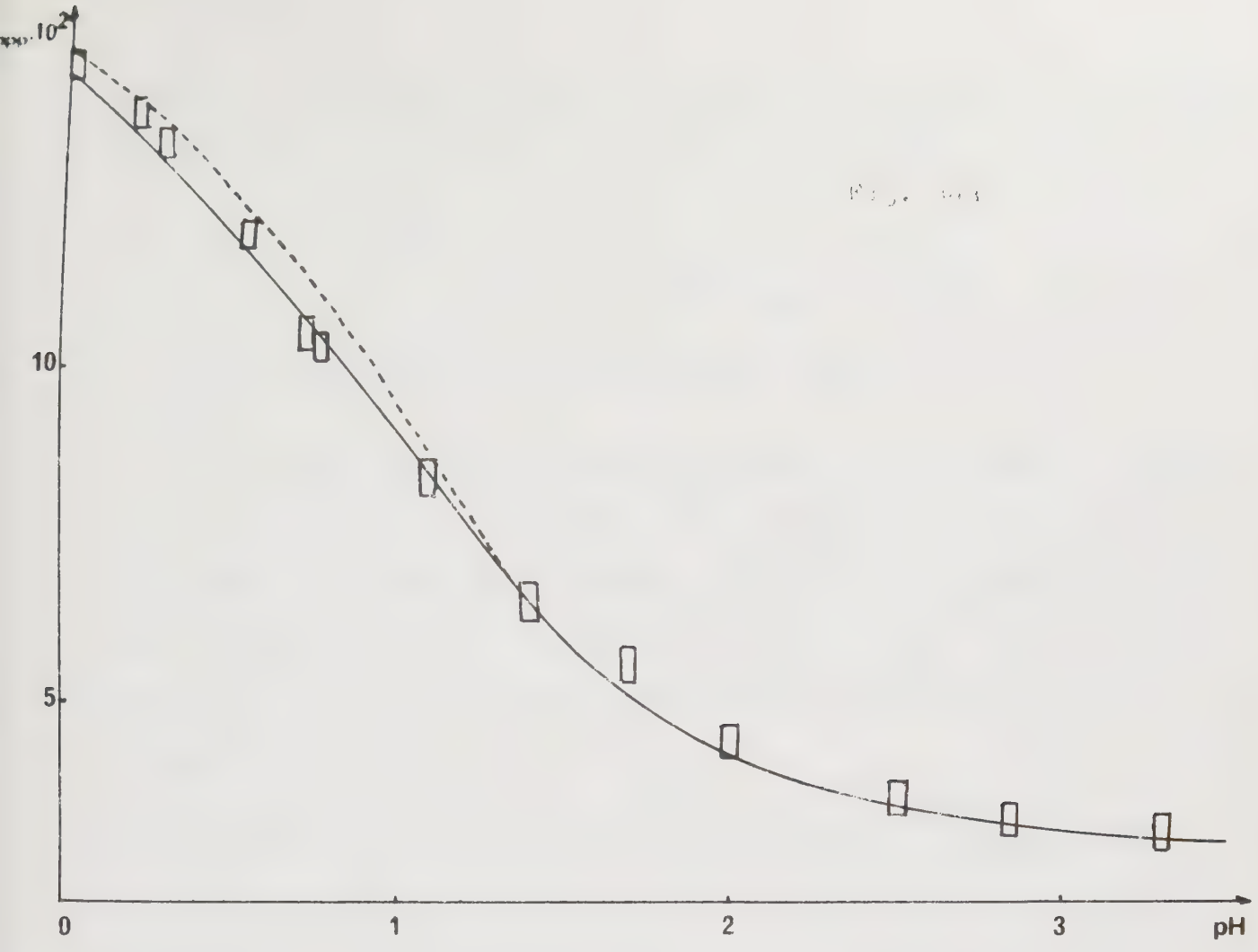
c) Cinétique de transformation de IV_α.

Elle peut être suivie par polarographie, car dans un mélange des deux isomères la concentration de IV_α est proportionnelle à la hauteur h de la vague anodique $IV_\alpha - II_\alpha$. En portant $\log h = f(t)$ on obtient une droite, ce qui montre que l'isomérisation est du premier ordre par rapport à IV_α. En milieu HCl 0,5 M à 25°C et en présence de 1% en volume de dioxanne la constante de vitesse obtenue est égale à $7,8.10^{-3} mn^{-1}$. P. Souchay et M. Biquart (20) ont montré que l'isomérisation du 12 molybdogermanate IV_α était également une réaction de premier ordre, mais plus lente.

d) Cinétique de transformation de II_α.

L'évolution des solutions de II_α conduit également au dérivé IV_β; on peut la suivre comme précédemment en mesurant la hauteur de la vague II_α-IV_α, ici cathodique. La réaction est toujours du premier ordre par rapport à II_α. Les constantes de vitesse à 25°C (force ionique 0,5 M et 1 M à pH < 0,3) en présence de 1% de dioxanne, varient en fonction du pH comme l'indique la figure 44 (tampons chlorhydriques, sulfuriques et chloracétiques).

Quand le pH est inférieur à 1 il n'apparaît pas de II_β, par contre pour pH > 1 la vague II_α-IV_β est partiellement cathodique (indice de la formation de IV_α) et ce d'autant plus que le pH est plus élevé. Comme nous verrons que II_α se dismute d'autant plus aisément que le pH est plus faible, et que d'autre part O_2 est



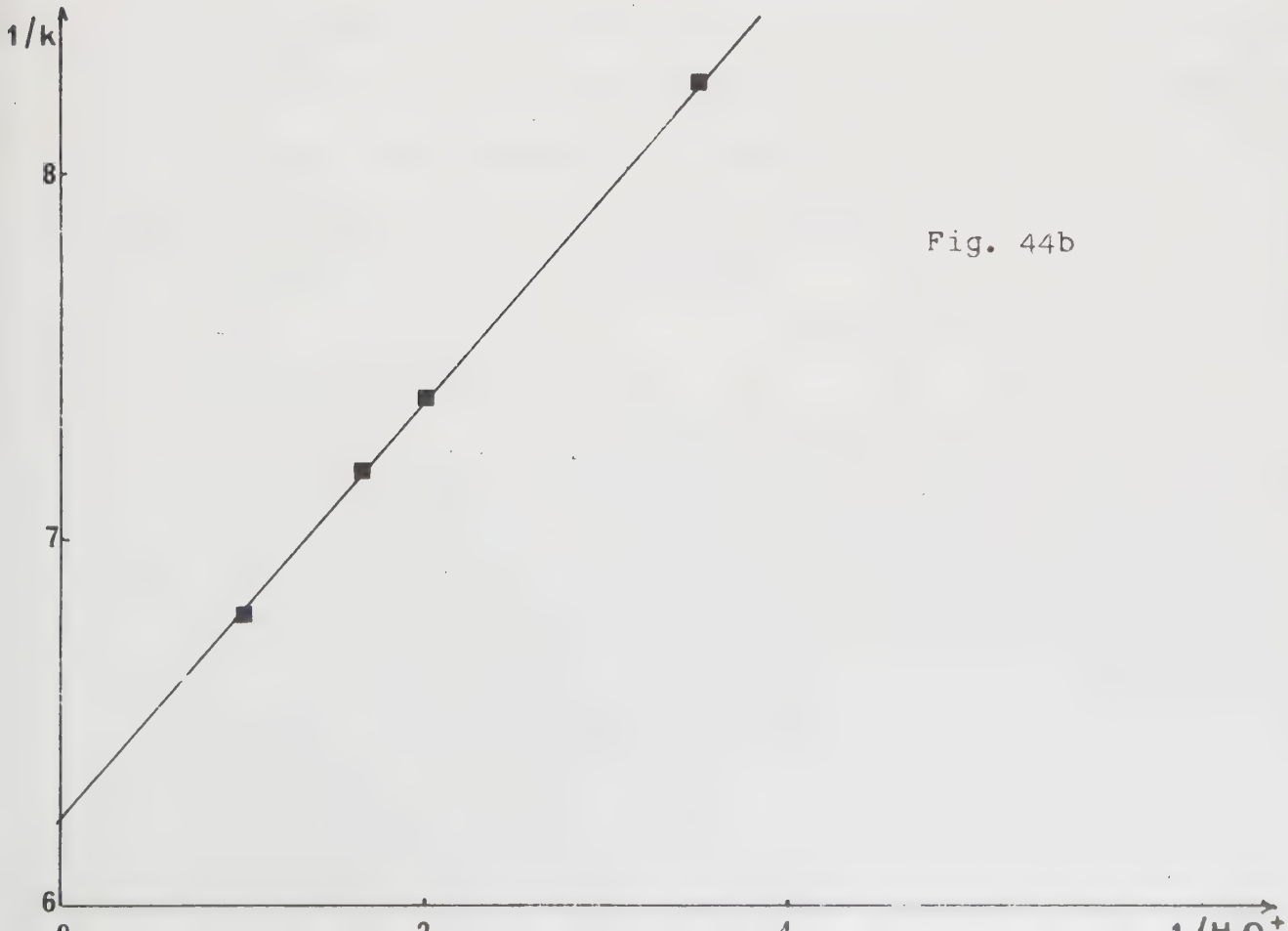


Fig. 44b

instable, nous pouvons supposer que dans le domaine de pH considéré le mécanisme est le suivant (réactions successives)

$$II_\alpha \longrightarrow II_\beta \quad \text{lent}$$

$$2\ II_\beta \longrightarrow IV_\beta + O_\beta \quad \text{rapide en milieu acide}$$

$$O_\beta \longrightarrow \text{arséniate + ions molybdiques} \quad \text{rapide}$$

La diminution de la vitesse d'isomérisation quand le pH croît peut s'expliquer par la présence de 2 espèces ionisées HII^{4-} et II^{5-} ayant des constantes propres différentes. R. Massart a montré que l'isomérisation du 12 molybdosilicate O_β avait lieu suivant un processus de ce type. Dans le cas présent, l'expression de la vitesse est alors:

$$v = |k_1 HII^{4-}| + |k_2 II^{5-}| = k_{app} |II_{total}| = |II_{total}| \frac{k_1 |H_3O^+| + k_2 K}{K + |H_3O^+|}$$

$$\text{avec } K = \frac{|H_3O^+||II^{5-}|}{|HII^{4-}|}$$

k_{app} doit varier entre 2 limites: k_2 pour $|H_3O^+| \ll K$ (ce qui donne $k_2 = 3.10^{-2} mn^{-1}$) et k_1 pour $|H_3O^+| \gg K$, limite qui n'apparaît pas sur la figure 44a. Cependant k_1 peut être calculée en admettant que pour les valeurs les plus élevées de k_{app}, $k_2 K \ll k_1 |H_3O^+|$.

En effet dans ces conditions :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_1} + \frac{K}{k_1 |H_3O^+|}$$

et en traçant $\frac{1}{k_{app}} = f\left(\frac{1}{|H_3O^+|}\right)$ (fig.44b) on obtient une droite dont l'ordonnée, à l'origine, donne $k_1 = 16.10^{-2} mn^{-1}$ et la pente $K \simeq 10^{-1}$

La courbe en traitillés (fig.44a) calculée pour ces valeurs de k_1 , k_2 et K est bien en accord avec la courbe expérimentale.

A pH > 3,5 la vitesse de disparition de II_α croît, et

d'autant plus vite que la force ionique est plus élevée. En effet, outre l'isomérisation, II_α subit alors une dismutation qui donne IV_α et O_α , ce dernier étant décomposé.

A pH$\sim$ 4 par exemple, le mécanisme serait alors le suivant:

$$II_\alpha \xrightarrow{k_2} II_\beta \quad \text{lent}$$

$$\text{et } 2\ II_\alpha \longrightarrow IV_\alpha + O_\alpha \quad \text{lent}$$

$$IV_\alpha + II_\beta \longrightarrow IV_\beta + II_\alpha \quad \text{rapide}$$

La réaction de dismutation dépend du pH et on observe effectivement que la proportion de II_β diminue quand le pH augmente.

B - ACIDE 12 MOLYBDOARSENIQUE β.

1 - Préparation de l'acide IV_β .

Nous avons montré que le dérivé IV_β se forme par isomérisation ou dismutation des acides II_α et IV_α. De plus, il peut être obtenu par réduction électrochimique (sur platine) ou chimique, de solutions aqueuses acides de molybdate et d'arséniate, fraîchement préparées ou suffisamment diluées pour qu'elles ne contiennent pas d'acide 18 molybdo 2 arsénique.

La réduction chimique, notamment par l'hydrazine est utilisée depuis longtemps pour doser l'arsenic sous forme de "bleu" (45) mais l'espèce formée n'a jamais été caractérisée et nous avons effectivement constaté que c'était du IV_β.

Enfin l'acide IV_β peut être obtenu par synthèse en utilisant une solution de Mo (V); il faut d'ailleurs admettre que la réduction chimique ou électrochimique donne d'abord du Mo (V) qui réagit avec l'arséniate et le molybdate non réduit, puisque l'acide 12 molybdo arsénique O_β n'existe pas en solution.

C'est la synthèse directe qui a été utilisée pour la préparation de l'acide cristallisé.

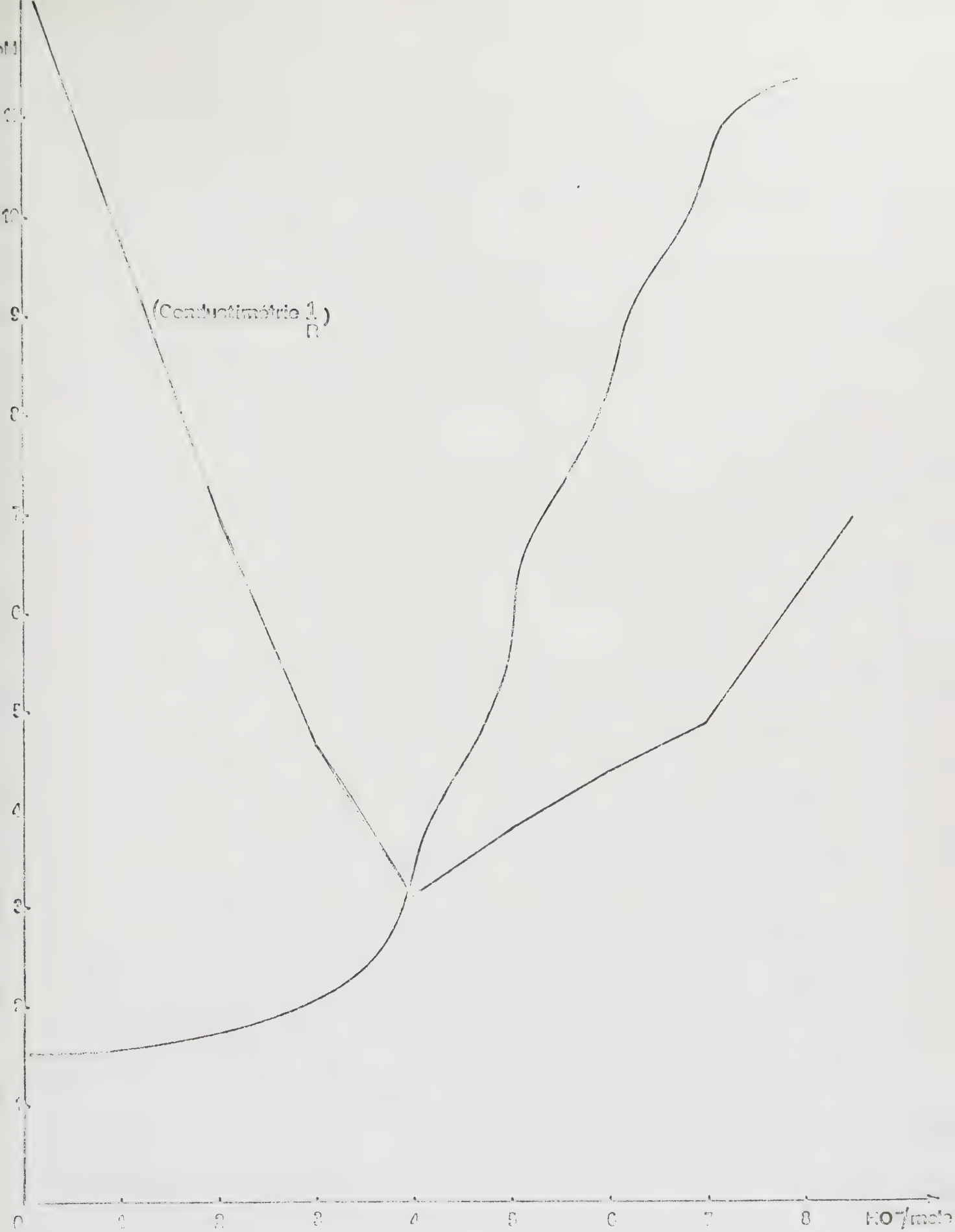
Mode opératoire - Verser 100 ml de molybdate de sodium 2 M en agitant dans un mélange de 50 ml d'arséniate disodique 0,5 M et 300 ml de solution de Mo (V) 0,33 M obtenue par électrolyse en milieu chlorhydrique 3 M: le mélange bleuit instantanément et l'on ajoute alors 160 ml d'acide chlorhydrique concentré (d = 1,18). Par refroidissement, la solution laisse déposer des cristaux bleus qui sont filtrés, lavés à l'acide chlorhydrique concentré et séchés en présence de pastilles de soude.

Le dosage de l'arsenic et du molybdène effectué comme précédemment après oxydation, et du Mo (V) confirme les rapports $Mo_{total}/As = 12$ et $Mo_{total}/Mo\ (V) = 3$

2 - Etude des solutions de IV_{β} .

Les solutions d'acide IV_{β} sont "stables" jusqu'à pH 11; il s'agit d'une stabilité "pratique" correspondant à moins de 2% de produit décomposé en 1 heure; la zone de stabilité thermodynamique est plus restreinte.

Pour déterminer le nombre et la force des acidités, le titrage protométrique par NaOH 1 M a été effectué à force ionique constante (NaCl 1 M) sur des solutions 8.10^{-3} M (fig.45). 7 acidités sont ainsi mises en évidence dont 3 fortes, une moyenne (pK 1,8) et 3 faibles, de pK respectivement 4,5 , 7,2 et 9,5. Les mesures conductimétriques confirment ce résultat mais on remarquera que pour les deux dernières acidités, la conductivité augmente moins que ce qu'on pourrait attendre d'une déprotonation. Ce fait a déjà été signalé pour les acides 12 molybdosiliciques par R. Massart (16) qui a montré, en remplaçant la soude par l'hydroxyde de


(Conductimétrie $\frac{1}{R}$)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
HO⁻/mole

tétraméthylammonium, qu'il était dû à la formation de paires d'ions. La libération du dernier proton correspond alors partiellement à $HIV^{6-} + NaOH \rightarrow IV^{7-}, Na^+ + H_2O$, réaction au cours de laquelle la conductivité reste inchangée.

Comme pour les 12 molybdophosphate (19) et silicate IV_β (17) les spectres, qui présentent en milieu acide une bande caractéristique à 840 nm, varient beaucoup avec le degré d'ionisation (fig.46), mais alors que les acidités de rang n sont de force voisine sur le 12 molybdosilicate IV_β et sur le 12 molybdoarséniate IV_β, ce sont les espèces contenant le même nombre de protons qui présentent le même spectre (par exemple $H_3SiMo_{12}O_{40}^{5-}$ et $H_3AsMo_{12}O_{40}^{4-}$) ce qui entraîne qu'un même spectre est observé à des pH différents

3 - Evolution du polarogramme avec le pH.

Les polarogrammes des solutions de IV_β ont été réalisés en milieu tamponné à force ionique constante (NaCl 0,5 M + tampon 0,5 M) sur électrode de platine tournante en milieu acide et sur électrode à goutte de mercure et électrode de platine tournante au-dessus de pH 4.

Tous les composés réduits possèdent des acidités faibles, les potentiels de demi vague deviennent plus négatifs quand le pH augmente; d'autre part les vagues qui correspondent à 2 e^- en milieu acide se dédoublent progressivement (fig.47). La première vague (0-II) est dédoublée au-dessus de pH 2,5, la vague (II-IV) au-dessus de pH 9 et la vague catodique (IV-VI) au-dessus de pH 12. Le comportement de la quatrième vague (VI-VIII) est un peu différent très proche de la décharge des ions H^+ sur platine en milieu acide, elle apparaît de plus en plus nettement sur mercure jusqu'à

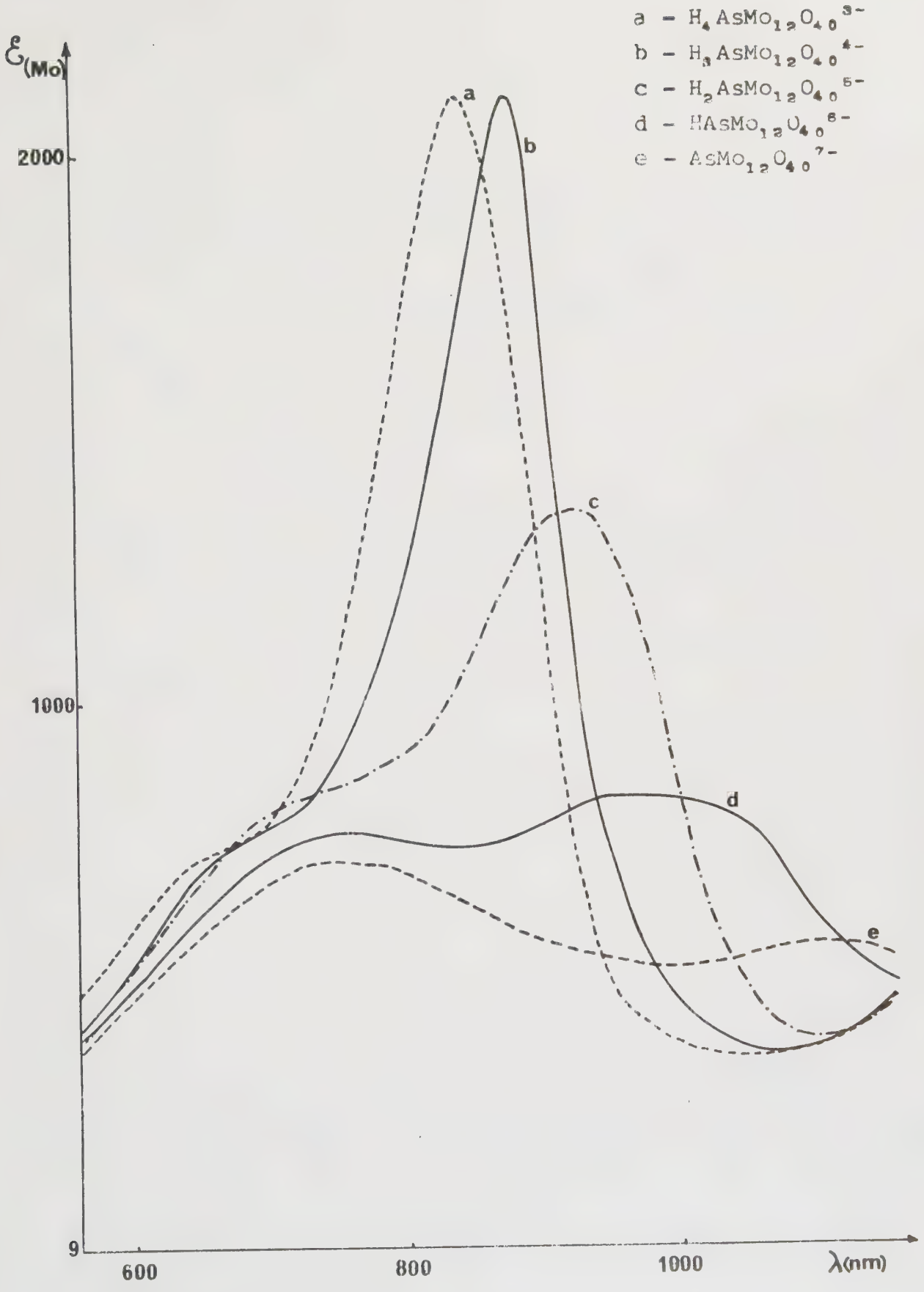

a – $H_4AsMo_{12}O_{40}^{3-}$
b – $H_3AsMo_{12}O_{40}^{4-}$
c – $H_2AsMo_{12}O_{40}^{5-}$
d – $HAsMo_{12}O_{40}^{6-}$
e – $AsMo_{12}O_{40}^{7-}$
$\varepsilon_{(Mo)}$
2000
1000
9
600
800
1000
λ(nm)
a
b
c
d
e

Fig. 46

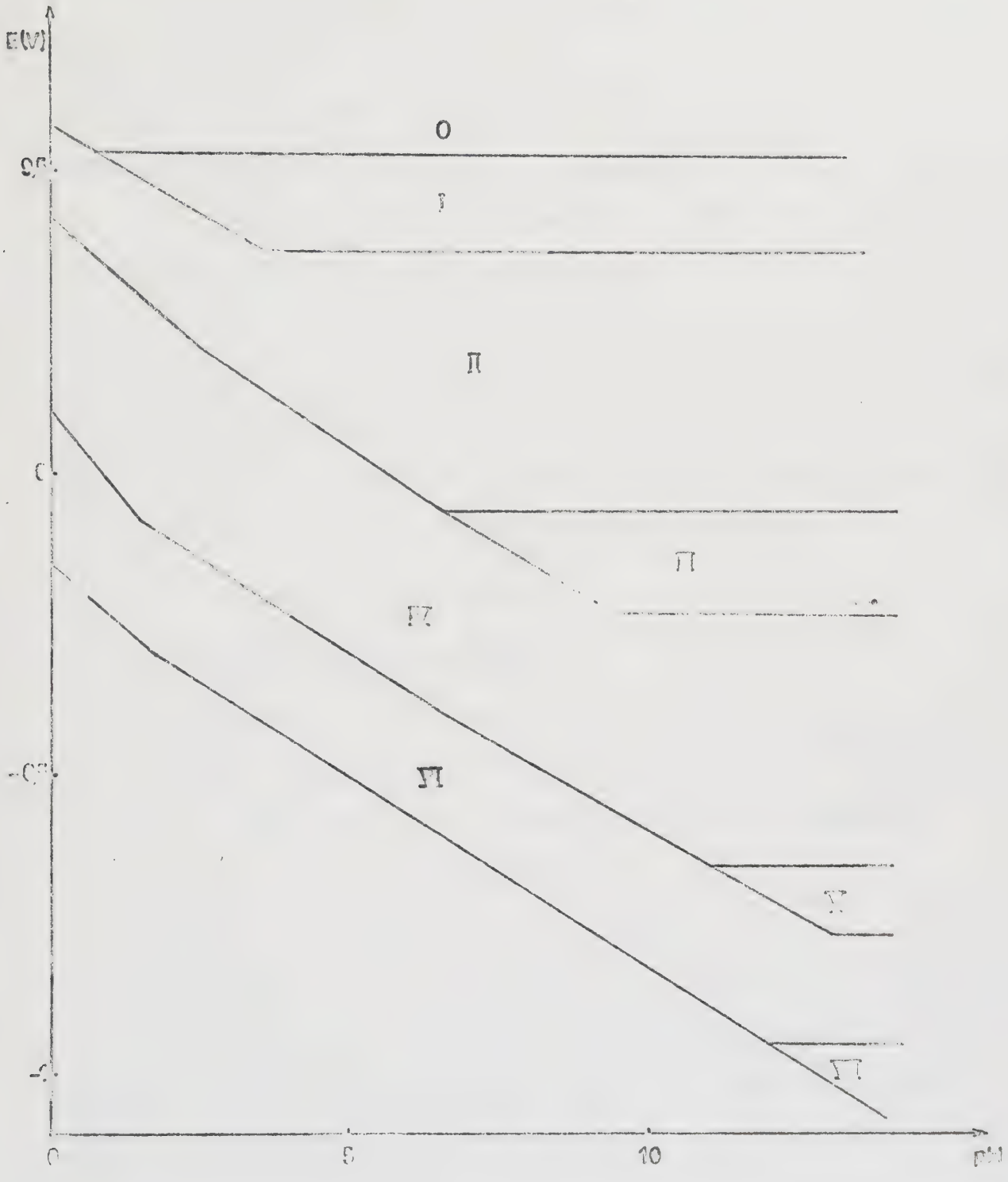


Fig. 17

pH 10,5, se rapproche ensuite de la vague suivante et commence à se dédoubler vers pH 12,5.

A pH 13, seule (VI-VII) apparaît nettement. Il faut d'ailleurs remarquer qu'en milieu alcalin, le polarogramme dépend du cation présent dans la solution; ainsi si l'ion Na^+ est remplacé par l'ion tétraméthylammonium ou l'ion Li^+ la vague IV-VI ne se dédouble pas.

Sur mercure, on peut poursuivre la réduction polarographique au delà du stade VIII mais quel que soit le pH et contrairement à ce qui a été observé sur le 12 molybdosilicate β (17) il n'apparaît pas de stade de réduction bien défini mais plusieurs vagues très proches les unes des autres et l'effet catalytique est tel que la décharge des ions H^+ masque le palier correspondant à la réduction de tout le molybdène au stade trivalent.

4 - Oxydation et réduction.

a) Oxydation en milieu acide.

L'oxydation électrochimique ou chimique de II_β en milieu acide conduit toujours aux produits de décomposition de l'espèce non réduite. En effet II_β se dismute suivant la réaction:

$$2\ II_\beta \longrightarrow IV_\beta + O_\beta \text{ (décomposé)}.$$

A pH < 4 la dismutation est d'autant plus rapide que le pH est moins élevé. Le II_β peut être stabilisé en milieu eau-alcool ou eau-dioxanne ($t \leqslant 0°C$) mais l'oxydation complète dans ces milieux conduit à l'isomère O_α. Cependant il est possible de mettre en évidence O_β par polarographie, en effectuant l'oxydation du IV_β dans un mélange eau-dioxanne à 50% en volume par la quantité calculée de permanganate dans la cellule à polarographie maintenue à 0°C.

- Si la concentration est inférieure à 10^{-3} M, O_β se décompose en ses éléments non polarographiables sur platine.

- Si la concentration est supérieure à 10^{-3} M il y a simultanément formation du O_α à partir des éléments. La hauteur du polarogramme passe, en fonction du temps, par un minimum d'autant plus accentué que la concentration est plus faible.

La mesure de la concentration de O_β en fonction du temps montre que la décomposition est du premier ordre par rapport à O_β ($k = 8.10^{-2} mn^{-1}$ à 0°C, dioxanne 50%, HCl M/2). Par contre la vitesse de formation et la proportion à l'équilibre de O_α dépendent de la concentration.

L'isomérisation $O_\beta \longrightarrow O_\alpha$ se fait donc en passant par les composants mais ceci est vraisemblablement lié à la très grande instabilité de O_β et ne peut être généralisé aux autres hétéropolyanions. En effet dans le cas de l'isomérisation $O_\beta - O_\alpha$ des 18 molybdo 2 arséniates (III-4), il faut bien admettre que la transformation est directe, car s'il y avait décomposition en milieu dioxanne, ce serait le 12 molybdoarséniate α qu'on observerait.

b) Réduction à pH 9,7.

Les polarogrammes à différents pH ayant montré que la vague VI-VIII était le mieux séparée de la suivante vers pH 10, la réduction a été faite à ce pH (tampon carbonate-bicarbonate) à potentiel contrôlé (> - 0,9 V E.C.S.) sur électrode de mercure à 0°C et sous atmosphère inerte. L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie et vérifié par polarographie, qu'on effectue dans la cellule à électrolyse, les produits réduits étant très oxydables. Les courbes donnant le potentiel redox et l'absorptivité

à 540 et 800 nm en fonction de n présentent deux points d'équivalence pour n = 6 et n = 8 (fig.48). Sur les polarogrammes correspondants (fig.48) les vagues IV-VI et VI-VIII subissent une translation sans changement dans le domaine anodique, ce qui montre que le phénomène est rapide et réversible. Les spectres des composés VI_β et $VIII_\beta$ ainsi mis en évidence, ont été déterminés à pH 9,7 (fig.49).

Si l'électrolyse des solutions de $VIII_\beta$ est poursuivie il y a dégradation de l'hétéropolyanion avec précipitation d'un oxyde de molybdène et diminution de la hauteur du polarogramme.

VI_β peut être préparé de pH 4 à pH 14 , $VIII_\beta$ par contre n'est obtenu que dans un domaine de pH très restreint (9-11,5).

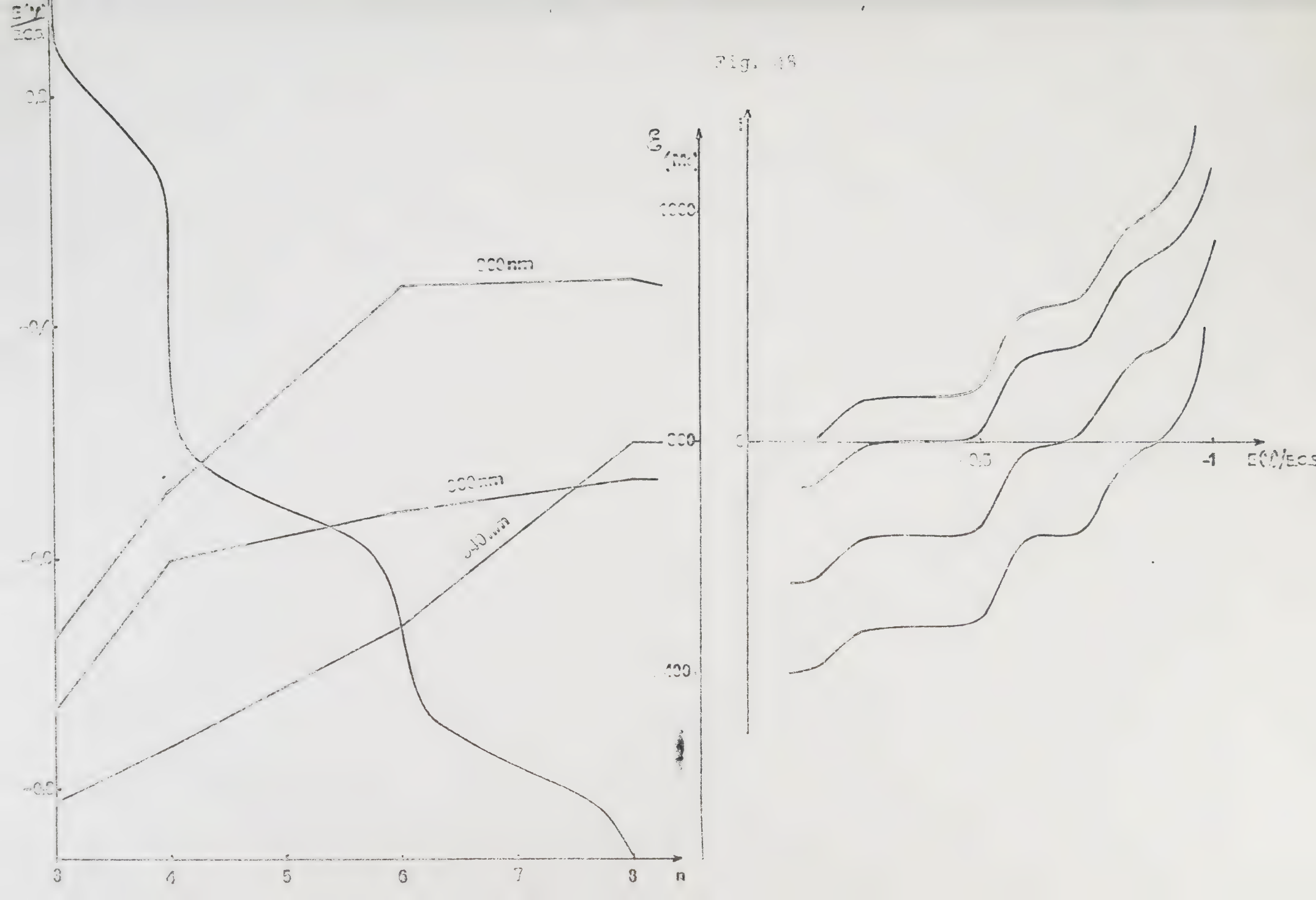
Il faut remarquer que $VIII_\beta$ n'a pas d'analogue dans la série siliconolybdique, la réduction des dérivés VI (α et β) conduisent directement aux XII' avec transformation des polarogrammes (46).

c) Stades de réductions impairs.

La figure 47 montre que les espèces possédant un nombre impair de Mo (V) ne sont susceptibles d'être isolés qu'aux pH respectivement supérieurs à: 2,5 pour I_β , 9 pour III_β et 12,5 pour V_β et VII_β .

Comme O_β et II_β, I_β n'est stable à aucun pH; par contre III_β peut être obtenu en oxydant électrolytiquement la solution de IV_β à pH 9,7 dans les mêmes conditions que précédemment (fig.48). Ce composé dont le spectre a été établi (fig.49) est stable (Cf. définition-B-2) dans un domaine de pH restreint: à pH < 9, il y a dismutation en II_β lui-même instable et IV_β, et à pH > 10,5 dégradation avec formation de IV_β et d'arséniate et molybdate (l'état final est le même dans les 2 cas).

Fig. 18



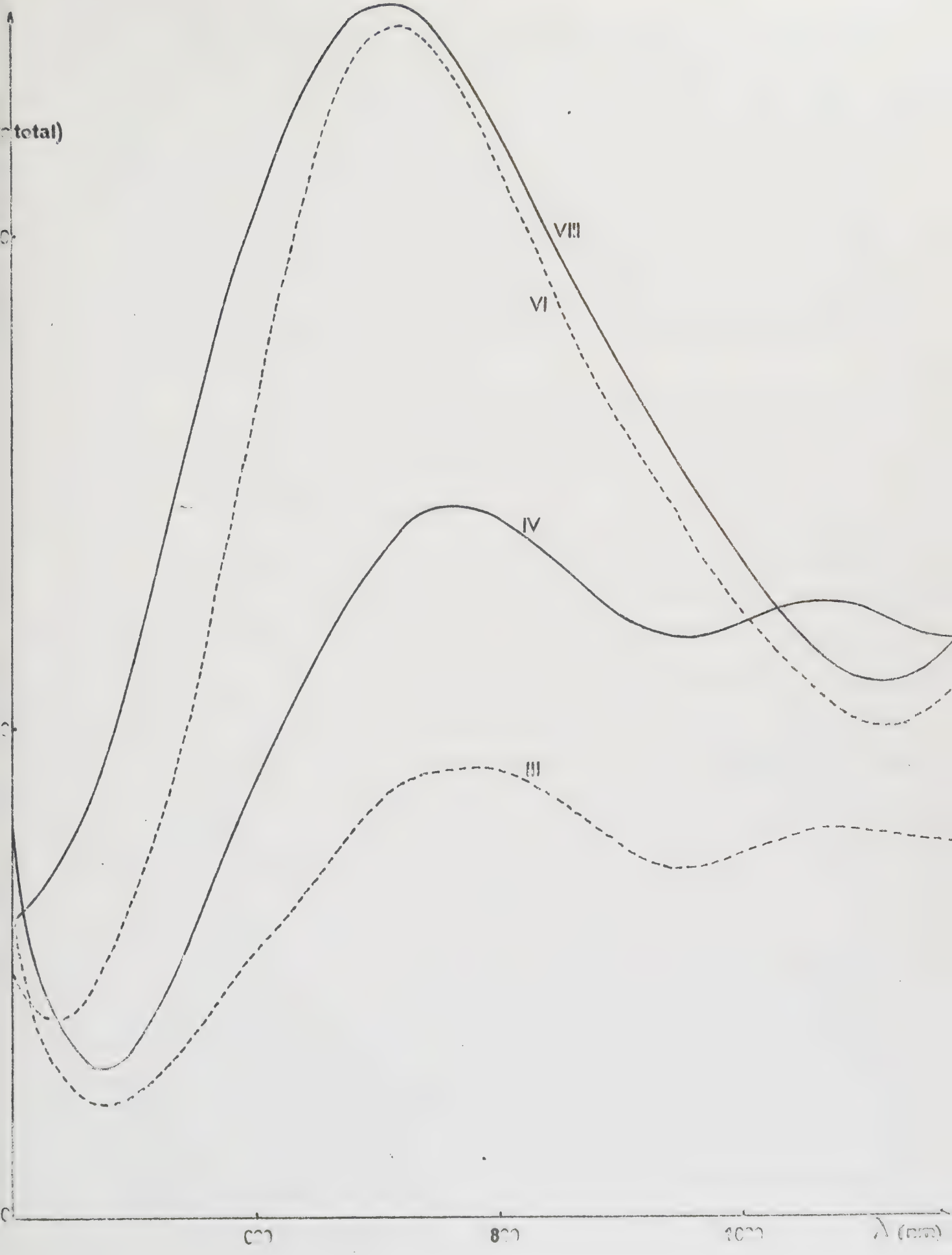


Fig. 49

Pour obtenir V_β et VII_β la réduction a été effectuée dans la soude 1 M à 0°C (à cette température la dégradation de IV_β pendant le temps de l'électrolyse peut encore être considérée comme négligeable) sous atmosphère inerte (potentiel imposé = - 1,1 V). L'avancement de la réduction est comme précédemment suivi par coulométrie et polarographie dans la cellule même à électrolyse. Ainsi sont mis en évidence par absorptiométrie et titrage redox (fig.50) les composés V_β , VI_β et VII_β dont les spectres dans la soude 1 M sont donnés figure 51.

Dans la lithine 1 M il n'y a pas dédoublement de la vague IV-VI mais par contre VII_β peut être obtenu.

5 - Dégradation alcaline.

En suivant par polarographie l'évolution d'une solution de IV_β au-dessus de sa zone de pH de stabilité (dans la soude 1 M par exemple) on observe successivement la formation de V_β , VI_β et VII_β et enfin une partie de la vague suivante passe dans la région anodique. Pendant tout ce temps la hauteur de la partie anodique du polarogramme (sur Pt) reste constante ce qui indique que tout le molybdène réduit reste dans l'hétéropolyanion; les réactions étant successivement:

$$5\ IV \longrightarrow 4\ V + AsO_4^{3-} + 12\ MoO_4^{--}$$

$$6\ V \longrightarrow 5\ VI + AsO_4^{3-} + 12\ MoO_4^{--} \quad \text{etc ...}$$

Ensuite, mais beaucoup plus lentement apparaît la destruction proprement dite avec précipitation d'un oxyde de molybdène.

Ces transformations ont été suivies en fonction du temps, dans la cellule à polarographie maintenue à 20°C ($C_o = 4.10^{-4}$ M).

Pour la transformation $IV \longrightarrow V$ la concentration de IV est proportionnelle à la hauteur h_{IV} de la partie catodique de la

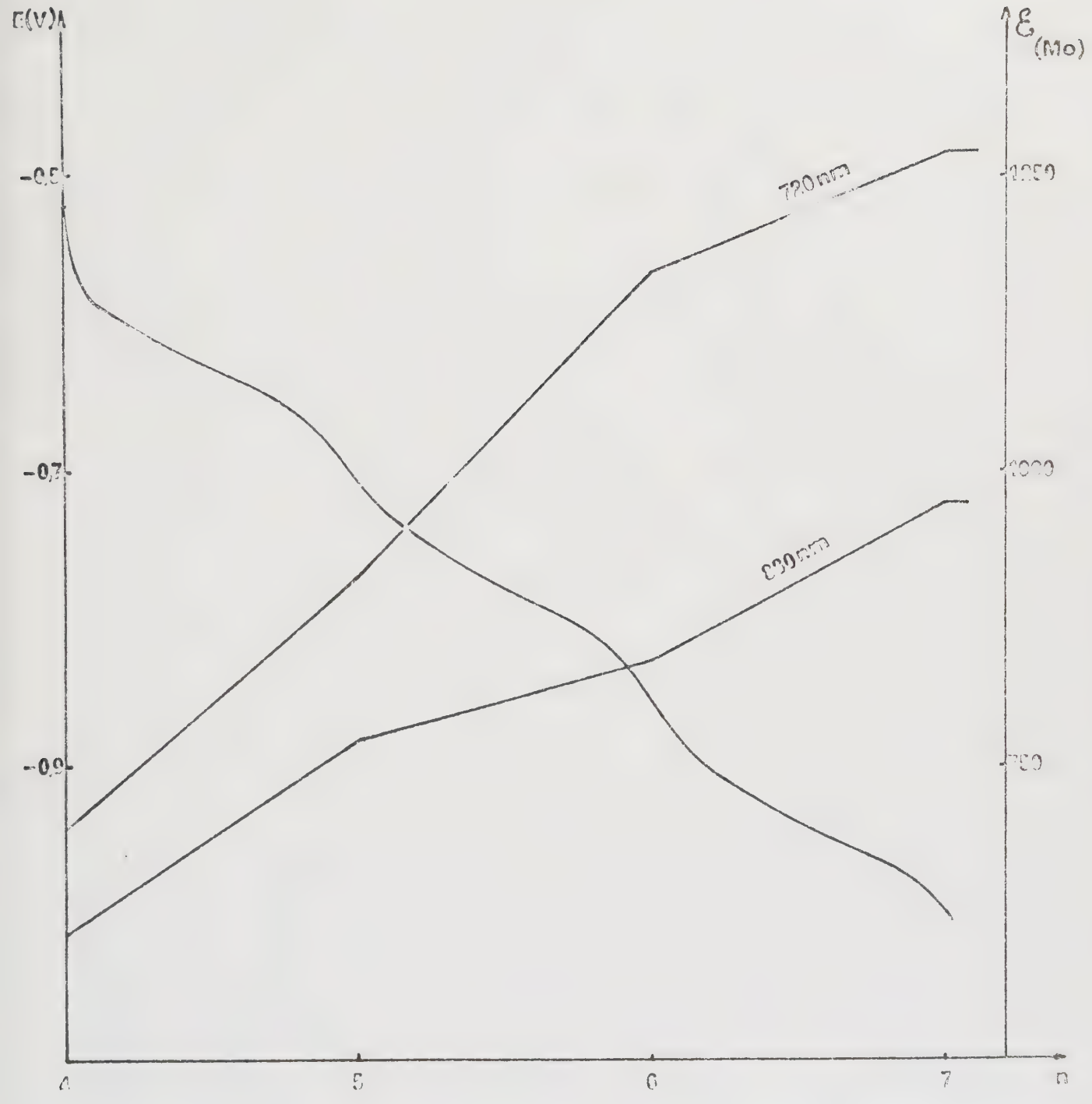
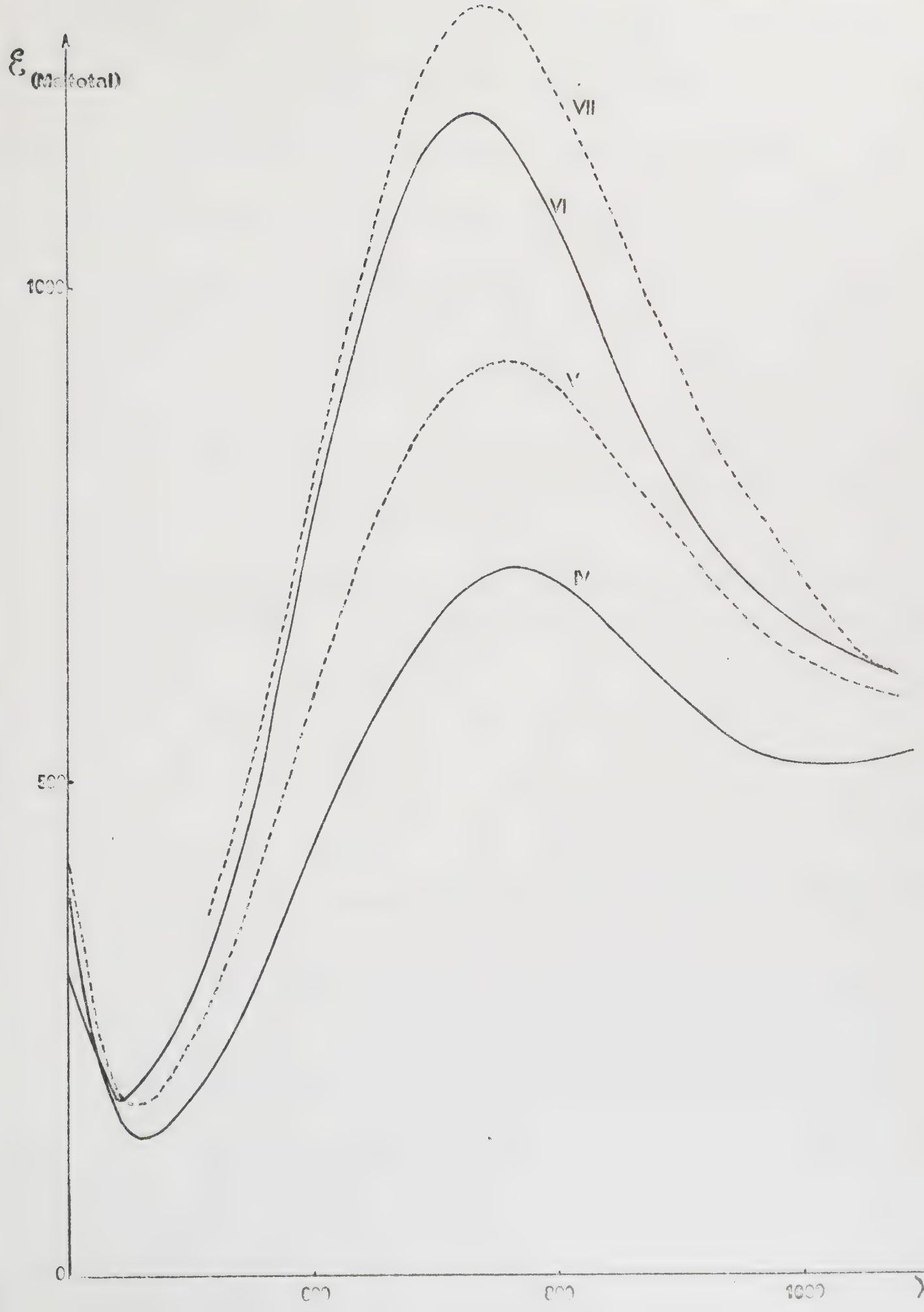


Fig. 50


ε (M⁻¹total)
VII
VI
V
IV
1000
500
0

vague IV-V, de même pour la transformation V ⟶ VI la concentration de V est proportionnelle à h_V , hauteur de la partie catodique de la vague V-VI, etc...

Les figures 52 et 53 où sont tracés respectivement,

$$h_{IV} = f(t) \text{ et } \log \frac{h^{\circ}_{IV}}{h_{IV}} = f(t) \text{ , et } h_V = f(t) \text{ et } h_{VI} = f(t)$$

montrent que si la transformation IV ⟶ V peut correspondre, du moins dans sa première partie, à une réaction du premier ordre, les transformations V ⟶ VI et VI ⟶ VII apparaissent comme des réactions d'ordre O. Pourtant dans tous les cas la valeur du temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale et par conséquent il doit s'agir de plusieurs réactions du premier ordre.

Interprétation - Comme les réactions sont successives on peut admettre que pour la transformation IV ⟶ V par exemple, le mécanisme est le suivant.

$$IV \xrightarrow{k_{IV}} V \quad \text{lent}$$

$$V \xrightarrow{k_V} VI \quad \text{lent}$$

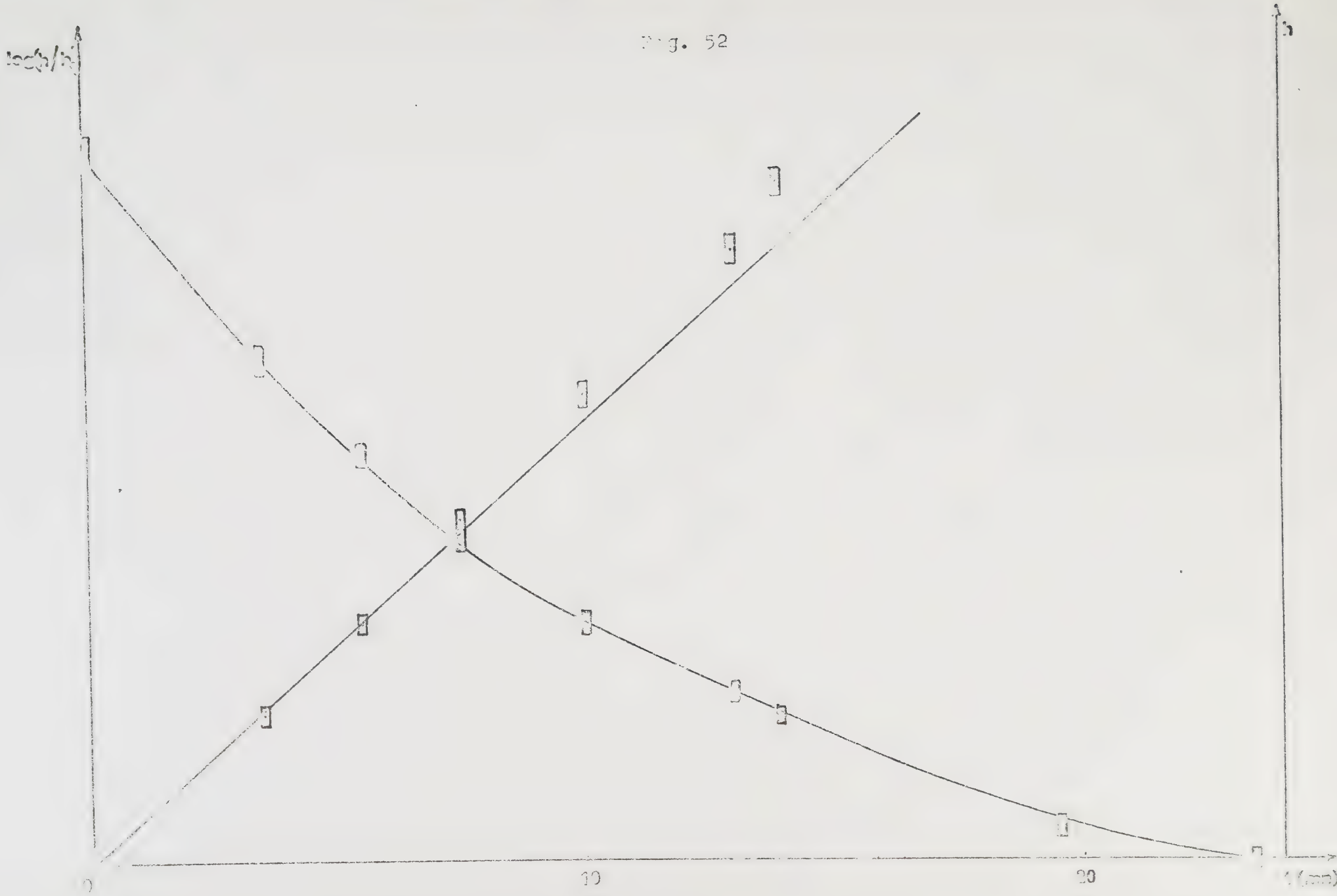
$$VI + IV \longrightarrow 2\,V \quad \text{rapide}$$

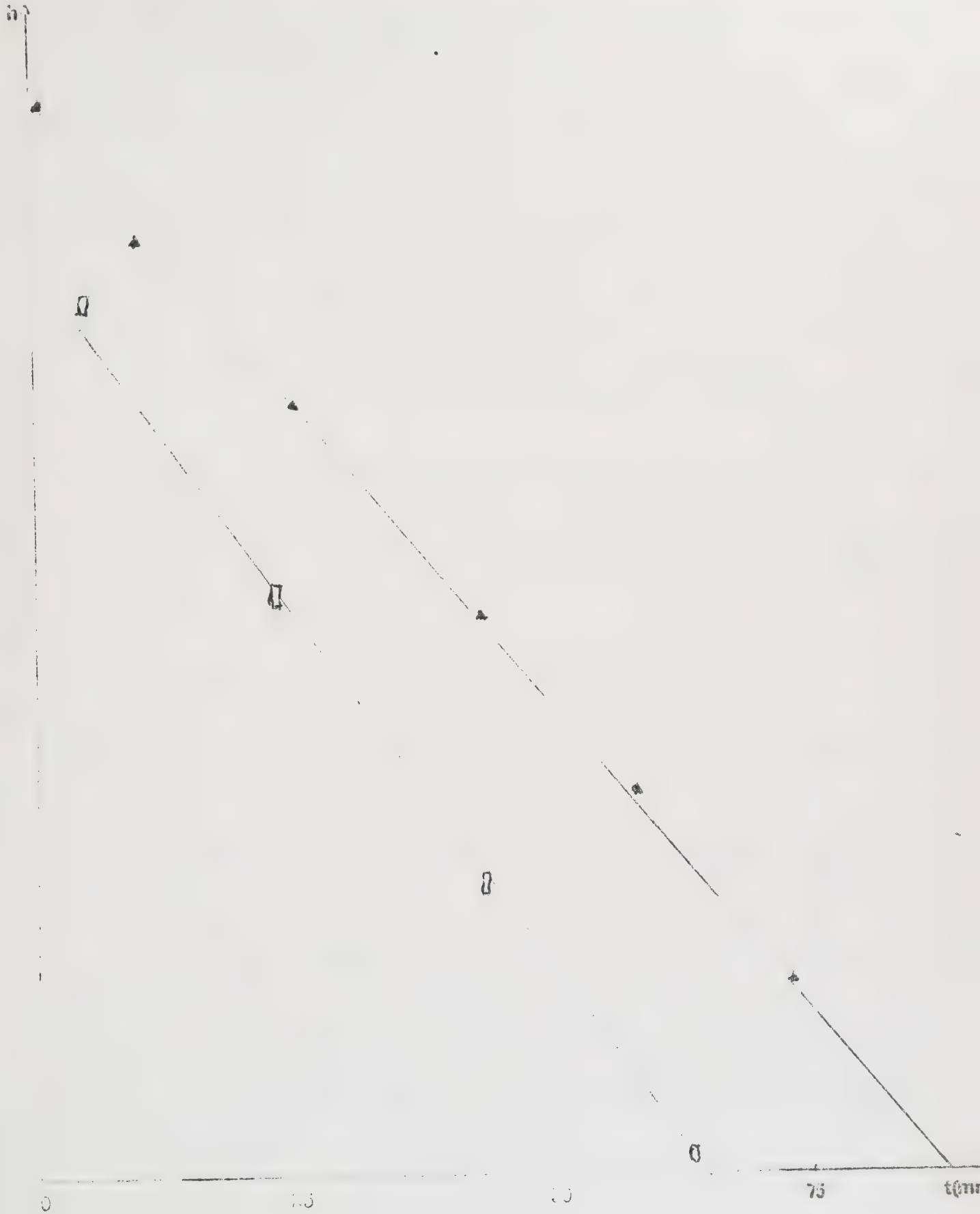
et que de la même manière, VII est formé au cours de la transformation V ⟶ VI.

Pour un dérivé de rang n (de concentration initiale C_o) l'expression de la vitesse de disparition, en admettant que chaque réaction élémentaire lente est du premier ordre, s'écrit alors:

$$-\frac{dC}{dt} = k_n C + \frac{n}{n+1} k_{n+1} (C_o - C) \qquad (1)$$

Fig. 52




75

Si $k_n >> k_{n+1}$ le deuxième terme est négligeable pendant une grande partie de la transformation et la vitesse initiale permet de calculer k_n. C'est le cas de la transformation IV $\longrightarrow$ V.

Si $k_n \simeq \frac{n}{n+1} k_{n+1}$ l'expression (1) devient alors $-\frac{dC}{dt} = k_n C_o$ et la réaction est apparemment d'ordre nul mais le temps de demi réaction égal à $\frac{1}{2k_n}$ est bien indépendant de la concentration initiale. C'est le cas des transformations V $\longrightarrow$ VI et VI $\longrightarrow$ VII.

Les constantes ainsi calculées sont respectivement $k_{IV} = 11.10^{-2} mn^{-1}$, $k_V = 1,15.10^{-2} mn^{-1}$ et $k_{VI} = 1,56.10^{-2} mn^{-1}$ le rapport trouvé $\frac{k_{VI}}{k_V} = 1,35$ est peu différent de $\frac{6}{5}$.

D'autre part, pour vérifier le mécanisme de la transformation IV $\longrightarrow$ V, le temps correspondant à la réaction totale peut être calculé en intégrant l'équation (1):

$$t\left(\frac{4}{5} k_V - k_{IV}\right) = \log \frac{k_{IV} C_o - \left(\frac{4}{5} k_V - k_{IV}\right)(C_o - C)}{k_{IV} C_o}$$

pour C = 0 , t = 24,5 mn ce qui est peu différent de la valeur expérimentale t = 23,5 mn.

La constante k_{IV} a été déterminée de la même manière à pH 13,7 ($k_{IV} = 5,3.10^{-2} mn^{-1}$) et à pH 13,4 ($k_{IV} = 2,7.10^{-2} mn^{-1}$)

La valeur $\frac{\Delta pH}{\Delta \log k_{app}} \simeq -1$ montre que comme pour toutes les dégradations de ce type s'effectuant dans une zone de pH où l'hétéropolyanion est totalement déprotoné, la réaction est du premier ordre par rapport aux ions HO^-, et du premier ordre par rapport au polyanion. (41)

Conclusion .

Il existe dans la série 12 molybdique les mêmes composés avec l'hétéroatome As qu'avec Si, Ge ou P. Pour tous les isomères α et pour O_β la stabilité décroît des silicates aux arséniates. Par contre, pour les composés IV_β et leurs dérivés de réduction la stabilité est comparable quel que soit l'hétéroatome, le 12 molybdoarséniate $VIII_\beta$ correspondant même au stade de réduction le plus élevé obtenu sans modification de structure.

ANNEXE: Dosage de l'arsenic sous forme de 12 molybdoarséniate α .

Le dosage colorimétrique de l'arsenic sous forme de 12 molybdoarséniate a été mis au point notamment par C. Wadelin (48), après extraction dans le butanol 1 et par R. Chalmers (47), dans l'acétone. La stabilité du 12 molybdoarséniate α dans le mélange eau-dioxanne permet aussi de doser l'arsenic sous cette forme en présence d'un excès de molybdate.

Mode opératoire - Dans une série de fioles de 50 ml, sont ajoutés 25 ml de dioxanne, 5 ml de molybdate de sodium 1 M puis 2.10^{-5} à 2.10^{-4} moles d'arséniate, et enfin 3 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le volume est ajusté à 50 ml et les fioles sont laissées une demi heure à l'obscurité. Les mesures colorimétriques sont effectuées entre 440 et 460 nm en prenant comme témoin une solution de molybdate acidifié dans le dioxanne, préparée dans les mêmes conditions.

Le tableau III montre que la loi de Beer est suivie dans le domaine de concentration étudié.

Dans les mêmes conditions le phosphore donne l'isomère β qui se transforme lentement en α de même absorptivité et la silice donne également un 12 molybdosilicate, mais beaucoup plus lentement.

Par contre le dosage est utilisable en présence de tungstène ($C_W < \frac{C_{Mo}}{}$).

Tableau III

As/l / λ_{nm}	5.10^{-4}	10^{-3}	$1,5.10^{-3}$	2.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	310^{-3}	ϵ
460		0,151	0,227	0,303	0,387	0,458	152,5 ± 1,5
456	0,10	0,20	0,30	0,402	0,506	0,607	201 ± 1
450	0,147	0,295	0,442	0,591	0,736	0,88	294,5 ± 1
446	0,191	0,38	0,567	0,748	0,93	1,123	378 ± 4
440	0,259	0,516	0,769	1,02	1,28		515 ± 3

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, grâce à des travaux précédents ou simultanés sur les molybdo silicate germanate et phosphate (17)(18)(19)(20) nous pouvons comparer les molybdoarséniates aux autres hétéropolymolybdates.

Les propriétés communes sont notamment:

- l'existence de deux isomères pour les séries 12 et 18/2
- des mécanismes de réduction analogues (à quelques exceptions près); les dérivés réduits correspondants ont des spectres identiques et des acidités de force voisine
- le déplacement des domaines de stabilité vers les pH alcalins quand le degré de réduction augmente.

Les molybdoarséniates se distinguent par:

- l'instabilité en milieu aqueux de l'acide 12 molybdoarsénique O_{α} , qui est le seul isomère formé en milieu eau-dioxanne
- la rapidité des isomérisations
- la présence en milieu acide d'espèces de rapport Mo/As $\leqslant$ 1
- l'existence de la série 3, comprenant 2 composés qui diffèrent entre autre par leur condensation (dimère et tétramère) et leur domaine de stabilité.

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - P. SOUCHAY Ions minéraux condensés Masson édit. 1969

2 - C. FRIEDHEIM Zeit. Anorg. Chem. - 2 314 1892

3 - DEBRAY C.R. Acad. Sc. 78 1408 1874

4 - A. ROSENHEIM et A. TRAUBE Zeit. Anorg. Chem. 91 75 1915

5 - S. DUBOIS et P. SOUCHAY (12) 3 105 1948

6 - P. SOUCHAY Thèse Paris 1945

7 - K. SCHRIEVER et W. LEETSCH Naturwissenschaften 49 392 1962

8 - P. CANNON J. Inorg. Nucl. Chem. 13 261 1960

9 - A. FERRARI et O. NANNI Gazz. Chim. Ital. 69 301 1939

10 - P. SOUCHAY et R. CONTANT C.R. Acad. Sc. 265 723 1967

11 - M. JEAN Chim. Anal. 44 251 1962

12 - G. MILAZZO et E. MEZI Rend. Ist. Super. Sanita. 25 542 1962

13 - R. KARANOV et A. KAROLEJ Zh. Anal. Khim. 20 (5) 639 1965

14 - L. DUVAL Chim. Anal. 51 (9) 415 1969

15 - L. POLOTEBNOVA et K. RADUL Zh. Neorg. Khim 15 (11) 3149 1970

16 - R. MASSART Ann. Chim. 4 285 1969

17 - R. MASSART Ann. Chim. 4 365 1969

18 - P. SOUCHAY, R. CONTANT et J.M. FRUCHART C.R. Acad. Sc. 264 976 1967

19 - J.M. FRUCHART et P. SOUCHAY C.P. Acad. Sc. 266 1571 1968

20 - P. SOUCHAY et M. BIQUART Bull. Soc. Chim. 437 1971

21 - J. LEFEBVRE J. Chim. Phys. 54 553 1957

22 - P. SOUCHAY Bull. Soc. Chim. 16 122 1949

23 - J. BYE C.R. Acad. Sc. 238 239 1954

24 - P. SOUCHAY Ann. Chim. (12) 2 203 1947

25 - J.P. SCHWING et M. HAERINGER Bull. Soc. Chim. 708 1967

26 - D. BURNEL, J. LIENARD, L. MALAPRADE et M. VOISIN Bull. Soc. Chim. 412 1969

27 - P. SOUCHAY et J. FAUCHERRE Bull. Soc. Chim. 355 1951

28 - M. BIQUART et M. LAMACHE Bull. Soc. Chim. 32 1971

29 - L. MALAPRADE Ann. Chim. (10) 11 159 1929

30 - F. CHAUVEAU, P. SOUCHAY et R. SCHAAL Bull. Soc. Chim. 1190 1959

31 - L. KRUMENACKER et J. BYE Bull. Soc. Chim. 3099 1968

32 - J. HEYROVSKY et J. KUTA Principles of Polarographie Academic Press 1966

33 - P. LAGRANGE et J.P. SCHWING Bull. Soc. Chim. 1340 1970

34 - R. CONTANT C.R. Acad. Sc. 267 C 1479 1968

35 - G. TSIGDINOS Climax Molybdenum Company (R.P. 42 1965-2) 10 1965

36 - R. MASSART Ann. Chim. 3 507 1968

37 - P. SOUCHAY Thermodynamique Chimique Masson édit. p.398 1968

38 - E. PAPACONSTANTINOU et M. POPE Inorg. Chem. 6 1152 1967

39 - J.M. FRUCHART (à paraître)

40 - G. HERVE Ann. Chim. 6 219 1971

41 - P. SOUCHAY Ann. Chim. 20 96 1945

42 - L. GUIBE et P. SOUCHAY J. Chim. Phys. 684 1957

43 - D.K. GULLSTROM et M.G. MELLON Anal. Chem. 25 1809 1953

44 - B. CHARPETON, F. CHAUVEAU, G. BERTHO et P. COURTIN, Chim. Anal. 47 17 1965

45 - G. CHAPIOT Analyse quantitative Minérale Masson édit.

46 - P. MASSART Ann. Chim. 4 441 1969

47 - P. CHALMERS et A. SINCLAIR Anal. Chim. Acta 33 384 1965

48 - C. VADELIN et M.G. MELLON Analyst. 77 708 1952

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur CONTANT

Prénoms : Roland

né le 16 juin 1937 à AUGY SUR AUBOIS Dépt : Cher

1ère THESE : "Contribution à l'étude des différents types de molybdoarseniates"

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT : M. SOUCHAY

EXAMINATEURS : M. LEFEBVRE
M. FAUCHERRE

Vu et Approuvé

PARIS, le 29 novembre 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI